

LUNDS UNIVERSITETS ÅRSSKRIFT. N. F. Afd. 2. Bd 11. Nr 5.
KONGL. FYSIOGRAFISKA SÄLLSKAPETS HANDLINGAR. N. F. Bd 26. Nr 5.

UNDERSÖKNING

AV

GRÄNSPOTENTIALER

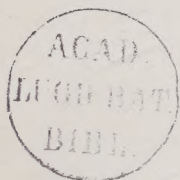
AV

GUDMUND BORELIUS

Fil. Lic., Vrml.

AKADEMISK AVHANDLING

SOM MED VEDERBÖRLIGT TILLSTÅND FÖR VINNANDE AV FILOSOFISK DOKTORSGRAD
TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES Å FYSISKA LÄROSALEN
LÖRDAGEN DEN 27 FEBRUARI 1915 KL. 10 F. M.



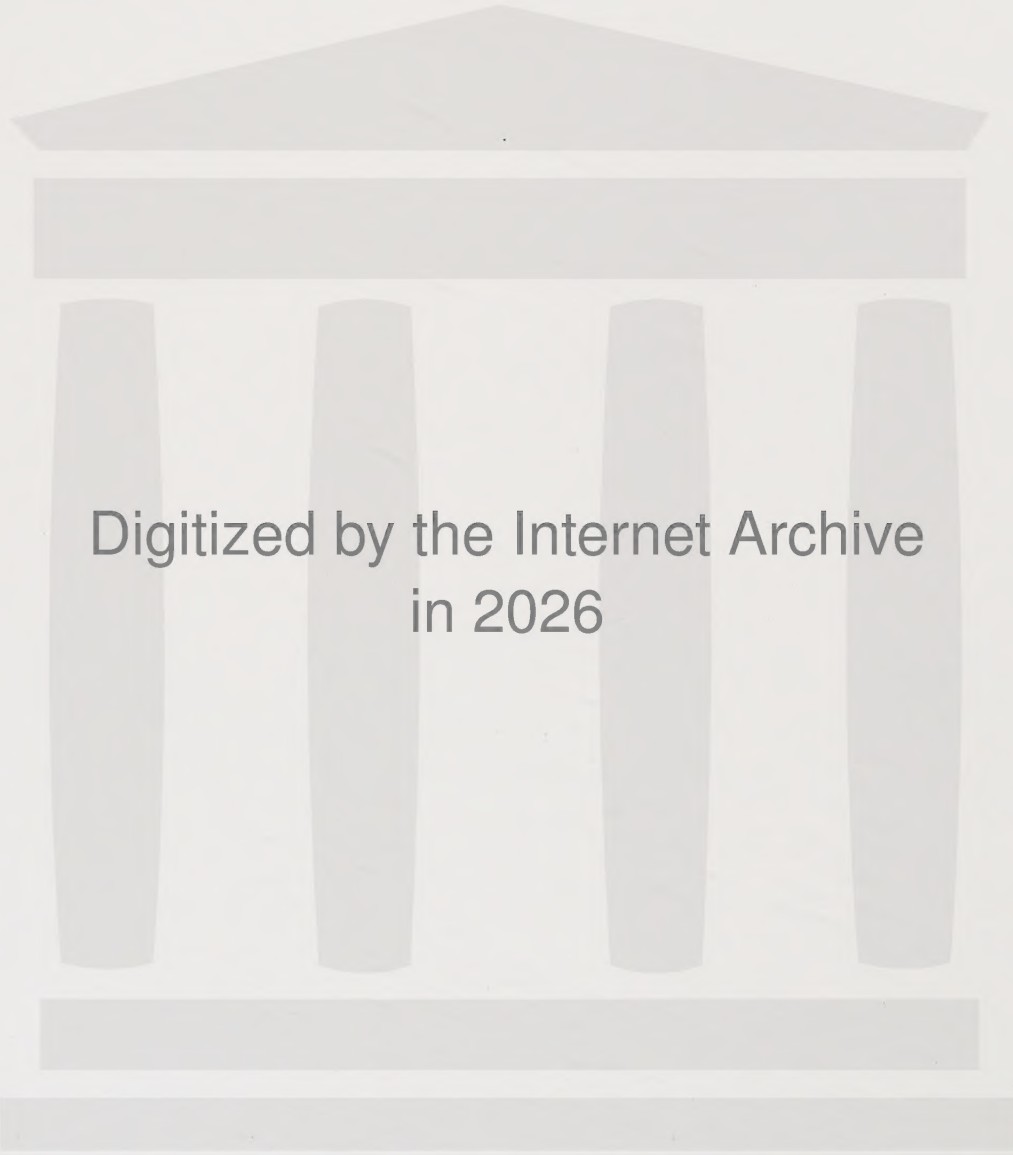
MED 1 PLANSCH OCH 3 TEXTFIGURER

LUND

C. W. K. GLEERUP

LEIPZIG

OTTO HARRASSOWITZ



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553402_0034

LUNDS UNIVERSITETS ÅRSSKRIFT. N. F. Afd. 2. Bd 11. Nr 5.
KONGL. FYSIOGRAFISKA SÄLLSKAPETS HANDLINGAR. N. F. Bd 26. Nr 5.

UNDERSÖKNING

AV

GRÄNSPOTENTIALER

AV



GUDMUND BORELIUS

MED 1 PLANSCH OCH 3 TEXTFIGURER

LUND

. K. GLEERUP

LEIPZIG

OTTO HARRASSOWITZ

Föredragen i K. Fysiografiska Sällskapet den 10 februari 1915.

LUND 1915
HÅKAN OHLSSONS BOKTRYCKERI

Föreliggande arbete har föregåtts av tvenne meddelanden, båda i »Annalen der Physik», vilkas innehåll här delvis ånyo och mera utförligt relaterats. Det första meddelandet, som hade titeln «Über eine elektrostatische Methode zur Bestimmung des Potentials eines Elektrolyten» (Bd 42. 1129. 1913), behandlade kortfattat min metod att mäta potentialen på en fri yta. Dessutom redogjorde det också för några mätningar av elektrodpotentialer och några teoretiska slutsatser. Jag hade emellertid vid denna tidpunkt ännu icke nått fram till full klarhet över inverkan av det kärl, i vilket elektrolyten befann sig, och de teoretiska slutsatserna äro därför till en del oriktiga. Däremot kvarstå som empiriska resultat särskilt undersökningar av elektrodpotentialerna av nio metaller mot olika koncentrerade KCN-lösningar. Sedan förhållandena vid kärlväggen närmare uppklarats, kan metoden också i många fall med fördel användas för sådana mätningar av elektrodpotentialer. På denna sida av saken har jag emellertid i detta arbete icke närmare ingått.

Den andra skriften, vars titel var »Die Oberflächenpotentiale von Lösungen in Kontakt mit Isolatoren» (Bd 45. 929. 1914) kan anses som ett förutskickat meddelande angående den nu föreliggande undersökningen, i vilken dess innehåll i allt väsentligt återfinnes. Beteckningen ytpotential har jag utbytt mot den mera använda gränspotential.

Då alltså en del av avhandlingens innehåll redan varit före i den utländska facklitteraturen, har jag föredragit att skriva den på svenska och ämnar senare genom referat göra det nytillkommande vidare bekant.

Till mina institutionschefer, professor J. R. RYDBERG i Lund, samtidigt min vördade lärare, och professor SEM SÆLAND i Trondhjem, framför jag mitt tack för välvilligt tillmötesgående av alla önskingar i avseende på mina undersökningar och många vänskapsbevis såväl i som utom tjänsten.

En ekonomisk hjälp, för vilken jag har att tacka, har erhållits av Kungl. Fysiografiska Sällskapet i Lund, som för bekostandet av de använda apparaterna ställt medel till förfogande ur ANDERS JAHAN RETZIUS' minnesfond.

Min fästmö, lärarinnan MAGNHILD TORNBERG, tackar jag för värdefull hjälp med numeriska räkningar, manuskript och korrektur.

Lund i februari 1915.

GUDMUND BORELIUS.

DEL. 1: Metod.

Historik.

För att framställa mina undersökningar över potentialsprånget vid beröringsytan mellan lösningar och fasta isolatorer i sitt sammanhang med tidigare mätningar av kontakt- och beröringspotentialer förutsätter jag en kort översikt av de viktigaste hittills använda metoderna och berör därvid de uppnådda resultaten endast i den mån, de för det följande äro av något intresse.

Den grupp av hithörande mätmetoder, som omfattar de äldsta undersökningarna, kan rubriceras med *kondensatormetoder* eller *induktiva metoder*.

VOLTA och efter honom en lång rad av forskare mätte kontaktpotentialen mellan tvenne skivor av olika metaller på följande sätt: Den ena skivan förbands med ett elektroskop, och den andra placerades i dess omedelbara närhet, så att de tillsammans bildade en kondensator av stor kapacitet C . I detta läge sattes skivorna ett ögonblick i ledande förbindelse t. ex. genom en metalltråd. Är potentialdifferensen mellan de mot varandra vända ytorna P , samlas på vardera en elektricitetsmängd CP . Då skivorna sedan skiljas, minskas kapaciteten hos elektroskopet och den därmed förbundna skivan till c , och man erhåller därvid ett utslag motsvarande potentialen PC/c . Den ursprungliga potentialdifferensen har alltså mångdubblats i förhållandet C/c . Genom dylika mätningar ordnades metallerna, som bekant, i spänningskedjor.

Anordningarna vid många senare mätningar kunna anses som direkta förbättringar av denna metod, så t. ex. genom elektroskopets utbytande mot den för kvantitativa mätningar bättre lämpade kvadrantelektrometern o. s. v.

En viktig förbättring införde oberoende av varandra LORD KELVIN¹ (1861), PELLAT² (1880) och SCHULZE-BERGE³ (1880). Denna bestod i inskjutandet av en lämplig kompensationspotential i den ledning, som åstadkom kontakt mellan kondensatorplattorna, och i stället för att mäta hela effekten på elektrometern, bestäm-

¹ Prioritetsreklamation, Phil. Mag. (5). **46**. 82. (1898).

² Journ. d. Phys. **9**. 145. (1880). Ann. d. chim. et phys. (5). **24**. 5. (1881).

³ Dissert. Berlin (Helmholtz) 1880. Wied. Ann. **12**. 293. (1881).

des direkt eller genom interpolation den kompensationspotential, som motsvarade elektrometerns nolläge.

Av metodiskt intresse är vidare en undersökning av E. BAUERMANN¹ över möjligheten att mäta kontaktpotentialer genom ett dielektrikum t. ex. en glasskiva, placerad mellan kondensatorns skivor.

Vad man vid användande av en kondensator med plattor av metallerna M_1 och M_2 mäter är i själva verket en summa av potentialsprång

$$\text{luft} | M_1 + M_1 | M_2 + M_2 | \text{luft}.$$

De äldre forskarna bortsågo genomgående från den första och sista komponenten, och antogo hela den mätta effekten vara ett potentialsprång vid själva den metalliska beröringsytan. Detta antagande har, som bekant, visat sig oriktigt, och flera senare undersökningar ha just gått ut på att visa inverkan av mekaniska förändringar av metallytan eller av olika gaser på den utan tvivel betydliga potentialdifferensen gas — metall. Vid dylika mätningar har man låtit den ena kondensatorplattan vara av någon metall med särskilt konstanta egenskaper. Som sådana »normaler» ha använts antingen förgyllda skivor eller också tillräckligt gamla skivor av t. ex. mässing. BAUERMANN'S nämnda arbete avsåg att skaffa en möjlighet för att ändra gasatmosfären kring den undersökta skivan utan att samtidigt behöva ändra den kring normalen. Några mätningar av detta slag tyckes dock aldrig ha utförts.

Kondensatormetoder ha vidare i en rad arbeten använts för undersökningar på elektrolyter. Antingen placerades ett med lösningen indränkt sugpapper på en glasskiva över den med elektroskopet förbundna metallskivan, eller också anbragtes elektrolyten i en skål under skivan och förbands ett ögonblick med denna genom någon lämplig elektrod. Vad man härvid mätte var i första fallet en summa av potentialsprång

$$\text{luft} | M_1 + M_1 | M_2 + M_2 | \text{lösning} + \text{lösning} | \text{glas} + \text{glas} | \text{luft}$$

och i det andra

$$\text{luft} | M_1 + M_1 | M_2 + M_2 | \text{lösning} + \text{lösning} | \text{luft}.$$

Tidigare försumrades även här alla potentialsprång mot luft eller glas, och man trodde sig mäta själva elektrodpotentialerna. För dessas mätning har man dock senare övergått till andra metoder. Nyligen har emellertid kondensatormetoden av G. W. MOFFITT² använts för mätning av potentialsprånget mellan luft och olika lösningar. Han finner att detta vid olika behandling av ytan för en och samma lösning kan variera med 0,3 volt, och att potentialsprånget för lika behandlade normallösningar är oberoende av den upplösta substansens art.

Betydligt avvikande från övriga kondensatormetoder är den, som använts av AYRTON och PERRY³. Varken metodens användbarhet eller de med densamma

¹ Dissert. Rostock 1912.

² The Phys. Review (2). 2. 95. (1913).

³ Phil. Trans. 1. (1880). Proc. Roy. Soc. 27. (1878).

erhållna resultaten äro emellertid av den art, att de nödvändiggöra ett närmare ingående på densamma. Likaså förbigår jag några andra i enstaka fall använda metoder, som tjäna samma ändamål som kondensatormetoderna.

Närmast till raden av dessa kondensatormetoder sluter sig nu också den, för vars utarbetande och användning jag senare har att redogöra.

Till den andra stora gruppen av metoder för mätning av kontaktpotentialer höra de, som gå ut på *mätning av elektromotoriska krafter*. I vissa fall kan man därvid mäta strömstyrkor och beräkna den elektromotoriska kraften enligt OHMS lagar. Ofta är dock den e. m. k. en funktion av strömstyrkan, och man föredrar därför kompensations- eller nollmetoder. Är det inre motståndet i den undersökta cellen relativt litet, kunna som nollinstrument användas galvanometrar och kapillarelektrometrar, är det däremot stort, får man använda kvadrant- och binant-elektrometrar. Det har på detta sätt utförts en oerhörd mängd undersökningar över element innehållande metaller och elektrolyter, där de medverkande potentialsprången alltså äro elektrodpotentialer (metall | lösning), vätskepotentialer (lösning | lösning) och de, av många förnekade, potentialsprången metall | metall. Men man har också, särskilt på senare tiden mycket sysslat med celler, där som ett led ingår en relativt dålig ledare, en ioniserad gas, en kristall, en glasskiva, någon organisk substans eller, särskilt inom fysiologien, något biologiskt preparat.

Den vanligaste beteckningen för potentialsprånget vid en sådan dålig ledare är berörings- eller gränspotential. Jag nämner bland hithörande arbeten några exempel:

GREINACHER¹ undersökte kombinationen metall I — ioniserad gas — metall II och fann att dess e. m. k. blir noll eller i varje fall mycket liten, om all fuktighet noga avlägsnas från metallerna. GUYOT² undersökte celler av formen metall — metallsaltlösning — ioniserad luft — förgyllt metalltrådsnät för olika reversibla elektroder och slöt av sina observationer att potentialsprånget lösning | luft var oberoende av lösningens art och koncentration, ett resultat som även omfattar resultatet av MOFFITTS förut nämnda, enligt kondensatormetoden utförda, arbete. Han kom emellertid samtidigt till den ovanliga uppfattningen, att elektrodpotentialerna vid reversibla elektroder äro oberoende av elektrodmetallens art.

Följande arbeten äro för jämförelse med mina undersökningar av alldeles särskilt intresse.

F. HABER och Z. KLEMENSIEWICZ³ undersökte gränspotentialarna mot glas. Deras försökskedja var följande: elektrometerkvadrantpar I — platinatråd — lösning av salt eller syra — tunn glasvägg — försökslösning — normal KCl lösning — kalomelnormalelektrod — kvadrantpar II. De olika delarna voro väl isolerade från omgivningen och det ena av kvadrantparen jordlett. Glasväggen var av lättsmält Thyringerglas. Vid variation av försökslösningen ändrades gränspotentialen mot glaset så, som om detta tjänstgjort som en väteelektrod.

¹ Dissert. Berlin 1904.

² Compt. rend. **153**. 867. (1911) och **156**. 220. (1913).

³ Zeitschr. f. Phys. Chemie **67**. 385. (1909).

Under fortgången av mina arbeten ha publicerats några undersökningar av R. BEUTNER¹, som behandlat kedjor där ett led utgjorts av en eller annan organisk vätska eller vätskeblandning. Vätskan innehölls i ett U böjt rör och begränsades på ena sidan av t. ex. normal NaCl lösning på den andra av försökslösningen.

Resultaten av dessa arbeten komma att närmare behandlas i den teoretiska delen.

En betingelse för användbarheten av metoder sådana som de sist angivna är att ledningsförmågan hos glaset eller den substans, vilken den nu må vara, för vilken gränspotentialen skall bestämmas, är stor i förhållande till ledningsförmågan över de isolationer, som ingå i försöksanordningen. BEUTNER har endast undersökt relativt gott ledande organiska substanser. Med min egen metod har jag kunnat studera ett så utmärkt isolerande ämne som paraffin, och det blir t. o. m. principiellt möjligt att mäta gränspotentialerna mot ideala isolatorer.

Ett gemensamt kännemärke för alla mätningar av kontakt- och gränspotentialer, vilken metod man än må använda, är att man väl i några fall kan iaktta variationerna av en enstaka komponent (så t. ex. vid mekanisk ändring av en metall eller vätskeyta) men aldrig direkt mäta någon enda komponents absoluta storlek. Uppdelningen av den mätta effekten på dess olika komponenter måste alltid hänskjutas, antingen till studiet av beröringspotentialernas sekundära verkningar, eller också till teorier grundade genom iakttagelser inom andra områden av vetenskapen. Så är det på grundval av HELMHOLTZ's teori för de elektrokapillära fenomenen, som den stora tyska skolan av elektrokemister anse att man i kapillarelektrometern och droppelektroden fått medel att på några millivolt när ange elektrodpotentialernas absoluta storlek. Bland de sekundära verkningarna av gränspotentialerna få vi i den teoretiska delen tillfälle att särskilt beröra den elektriska endosmosen och suspenderade partiklars rörelse i det elektriska fältet.

Det historiska studiet av de kontaktelektriska fenomenen visar framförallt nödvändigheten av att noga diskutera samtliga gränsskikt, som vid försökens gång äro utsatta för förändringar. Till den alltjämt stridiga frågan om potentialsprängens fördelning i ett element behöver jag, sådan min försöksanordning är, endast i en punkt taga ställning, och denna punkt är därtill en av de minst omtvistade nämligen frågan om vätskepotentialernas storlek.

Metod att mäta kontaktpotentialer.

I det följande har jag att beskriva en ny metod för bestämning av potentialen på ytan av en ledare, eller om man vill använda det vanliga, men genom alltför mångskiftande användning något oklara beteckningssättet, för mätning av kontaktpotentialer. De första förberedelserna för metodens realiserande gjordes i

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie **19**. 319. (1913). Zeitschr. f. Elektrochemie **19**. 467. (1913)
Zeitschr. f. Phys. Chemie **87**. 385. (1914).

slutet av år 1912. Den utarbetades i Trondhjem vid den Tekniske Højskoles Fysiske Institut under första hälften av 1913. En kort beskrivning av metoden och några med den utförda mätningar publicerades i *Annalen der Physik* ¹ samma år. Referat huvudsakligen av mätningarna har influtit i *Fortschritte der Physik* ², och av metoden i *Zeitschrift für Instrumentenkunde* ³. Mätningarna fortsattes senare med nya apparater vid Fysiska Institutionen i Lund. De intill maj 1914 erhållna resultaten ha sammanfattats i ett nytt meddelande till *Annalen der Physik* ⁴.

Den använda principen är följande. En metallskiva av konstanta ytegenskaper, en »normal», bringas i omedelbar närhet av den yta, som skall undersökas, och förbindes i detta läge med jorden. Potentialen på ytan av den till jorden ledda normalen sättes godtyckligt till noll. Är den undersökta ytans potential P_I och den av de båda ledarna bildade kondensatorns kapacitet C , får normalen en laddning $-CP_I$. Förbindelsen med jorden brytes i det normalen föres vidare. I ett läge där dess kapacitet är c ($c < C$) förbindes normalen med en konduktor II av kapaciteten ν , vilken därigenom erhåller potentialen

$$P_{II} = -P_I \frac{C}{c + \nu}.$$

Upprepas detta 2 ... n ... ∞ många gånger får konduktorn II potentialerna .

$$P_{II_2} = -P_I \frac{C}{c + \nu} \left[1 + \frac{\nu}{c + \nu} \right]$$

$$P_{II_n} = -P_I \frac{C}{c + \nu} \left[1 + \frac{\nu}{c + \nu} + \left(\frac{\nu}{c + \nu} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\nu}{c + \nu} \right)^n \right]$$

$$P_{II_\infty} = -P_I \cdot \frac{C}{c}.$$

Vid ett tillräckligt antal upprepningar blir alltså potentialen på ledaren II $-P_I \frac{C}{c}$.

Den ursprungliga potentialdifferensen mellan normal och försöksyta har multiplicerats med $\frac{C}{c}$.

Vid mina anordningar får nu samma normal vidare utföra en likadan multiplikation av potentialen mellan konduktorn II och en konduktor III, och mellan denna och det ena kvadrantparet av en elektrometer.

¹ Ann. d. Ph. (4). **42**. 1129. (1913).

² Fortschr. d. Ph. 1913. **1**. (334).

³ Zeitschr. f. Instr. kunde. **35**. 296. (1914).

⁴ Ann. d. Ph. (4). **45**. 929. (1914).

Fig. 5 ger ett schema av den använda apparaten. Normalerna, som äro sex lika kopparskivor med gamla polerade ytor, äro fästade som vingar i kanten av en isolerande skiva av ebonit, som man vid mätningarna låter rotera medsols. Därvid passera vingarna tätt intill den yta I, som skall undersökas, och mellan tvenne par av kopparplattor II och III. Vidare beröras de av borstarna 1 till 6. 1, 3 och 5 äro förbundna med apparatens metalliska omhölje och med jorden och beröra vingarna till det ögonblick, då de stå mitt för I, II och III, och alltså med dessa bilda kondensatorer av relativt stor kapacitet. 2, 4 och 6 äro isolerat fästade vid omhöljet och stå i förbindelse: 2 med II, 4 med III och 6 med elektrometern. De beröra vingarna i lägen der dessas kapacitet är relativt liten.

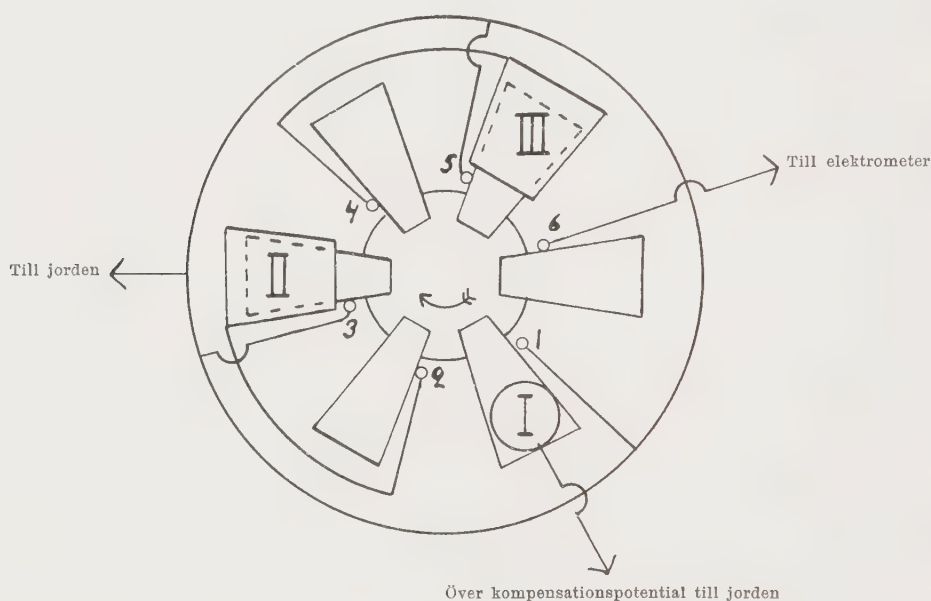


Fig. 5.

Förefinnes en differens mellan den undersökta ytans potential och kopparvingens, som sättes $= 0$, alltså om $P_I \neq 0$ får man efter en stunds rotation på plattparen II och III och på elektrometern potentialerna P_{II} , P_{III} och P_E , vilkas absoluta värden successivt stegras, och vilkas tecken äro omväxlande positiva och negativa. Förhållandet $\frac{P_E}{P_I}$ är apparatens multiplikationstal F , och $P_E = F \cdot P_I$. Är $P_I = 0$ borde därför även P_E vara noll. Detta inträffar dock i praktiken ej exakt, dels på grund av olikheter i ytpotentialerna hos de olika vingarna, plattparen och apparatens övriga metalledar, och dels på grund av tillfälliga laddningar på de oundvikliga isolatorerna. Verkan av metallytornas olikhet kan, då elektrometers svängningstid är stor i förhållande till rotatorns omloppstid, nedbringas till en obetydlig förskjutning av apparatens nollpunkt. Laddningar hos isolatorerna åstadkomma däremot lätt en betydlig osäkerhet i utslagen på elektrometern eller i sämsta

fall rent av självverkan (Selbsterregung) hos instrumentet, och de ha varit rätt svåra att få bukt med. Här om mera längre fram.

Metoden användes bäst som nollmetod. Försöksytan ledes till jorden över en reglerbar kompensationspotential, som avpassas så, att elektrometern vid rotationen visar på noll. Varje ändring i potentialsprånget hos försöksytan eller i dess förbindelsekedja kommer då tillsynes i en motsvarande ändring av kompensationspotentialen.

Instrument konstruerade efter det angivna schemat benämnas lämpligen kontaktpotentialmultiplikatorer. Multiplikatormetoden är närmast att inordna i gruppen av kompensationskondensatormetoder, men skiljer sig från andra sådana i några viktigare punkter. Vid de vanliga kondensatormetoderna erhålles den avlästa spänningen på elektrometern genom ett enda åtskiljande av kondensatorns delar, och man blir därför beroende av isolationernas absoluta tillförlitlighet och andra tillfälligheter. Särskilt har det vid BAUERMANNS nämnda undersökning över möjligheten att mäta kontaktpotentialer genom ett mellan kondensatorskivorna liggande dielektrikum visat sig, att dettas laddning och inverkningarna därav ändrat sig med varje ny mätning. Vid multiplikatormetoden avläser man i stället det slutliga resultatet av en stor mängd likartade manipulationer eller en dynamisk jämvikt, där varje längs isolatorerna bortsipprande elektricitetsmängd omedelbart ersättes. Också visar sig denna metod i praktiken i hög grad oberoende av isolationernas kvalitet. En annan fördel med denna metod, som särskilt blir av vikt, då man gör mätningar på isolatorer eller dåliga ledare, är att kompensationspotentialen, sedan rotatorn satts i gång, kan anpassas precis för apparatens nollverkan. Man har därför alltid vid mätningarna ett och samma svaga fält i kondensatorn. Vidare sker vid multiplikatormetoden alla kontakter och avbrott helt automatiskt. Känsligheten kan också drivas högre än vid övriga kondensatormetoder.

Den använda multiplikationsprincipen är första gången angiven och använd av HALLWACHS¹. Kvantitativt verkande influensmaskiner ha vidare konstruerats av N. RUSSELTVEDT² och, efter anvisning av A. EINSTEIN³, av C. och P. HABICHT⁴. Multiplikatorprincipen är alltså i och för sig ingen nyhet utan endast dess användande för mätning av kontaktpotentialer. Inom detta område erbjuder den emellertid en hel del nya möjligheter.

Två kontaktpotentialmultiplikatorer.

Efter det angivna schemat har jag konstruerat och för mina mätningar använt två olika instrument, multiplikatorerna A och B, vilkas konstruktion torde kunna klargöras med hjälp av fotografierna å den bifogade planschen.

¹ Wied. Ann. **29**. 300. (1886).

² Phys. Zeitschr. **9**. 443. (1908).

³ Phys. Zeitschr. **9**. 216. (1908).

⁴ Phys. Zeitschr. **11**. 532. (1910).

Multiplikator A (figg. 1 och 2). Vid detta instrument var axeln till den rörliga delen, ebonitskivan med de sex kopparvingarna, med en konisk stödyta anbragt i en lageranordning på undersidan av en kvadratisk pall av trä (sida 6 dm.) På denna pall stod med tre ställskruvar ett dubbelväggigt kärl av zinkplåt. Väggmellanrummet var utfyllt med paraffin lämpligt armerat med 6 skivor av ebonit. Paraffinringens övre yta var svarvad noga plan, och vid de infällda ebonitskivorna fästes de båda paren kopparplattor jämte borstarna 2, 4 och 6, som berörde vingarna uppifrån. Borstarna 1, 3 och 5 voro fastlödda vid zinkkärlets botten och berörde ringarne undertill. Rotatorns axel gick genom ett hål i zinkkärlets botten. Genom de tre ställskruvarna bragtes plattparen i det rätta läget i förhållande till vingarna. Undersökningsobjektet en metallskiva eller ett kärl innehållande en lösning nedfördes genom ett hål i översidan av apparatens lock (påsat i fig. 2, avtaget i fig. 1). Förbindelsen mellan borsten 6 och elektrometern skedde genom ett hål i kanten av detta lock. För att undvika självverkan, skyddades isolatorerna dels därigenom, att den inre väggen, som för övrigt var löstagbar, fick skjuta upp 5 cm. över paraffinringen och endast med lämpliga urtag ge plats för plattparen och borstarna, och dels genom att å ebonitskivan mellan vingarna anbragtes metalltrådar förbundna med rotatorns axel och därigenom med jorden.

Det kan kanske synas som om vid detta instrument det angivna schemat realiserats med något vidlyftiga och egendomliga instrumentella hjälpmedel. Härtill måste emellertid påpekas, att jag vid byggandet av apparaten icke kunde på förhand avgöra vilket multiplikationsförfarande, som var att föredraga, och bestämma mig för ett visst. Som instrumentet nu blev byggt, fanns inom ramen av de sex anbringningspunkterna för plattor och borstar å den yttre ringen, de sex anbringningspunkterna för vingar å ebonitskivorna, och då den inre löstaghara väggen kunde utskäras efter godtycke, möjligheter för flera olika tillvägagångssätt vid multiplikationen, av vilka jag sedan genom försök utvalt det bästa.

Med multiplikator A äro de mätningar utförda som anförts i mitt första meddelande (not 1 sid. 9).

Multiplikator B (figg. 3 och 4) konstruerades med hänsyn till de erfarenheter, som vunnits vid utarbetandet av den förra apparaten. Läget för var och en av de sex noga lika och plana vingarna på ebonitskivan är fixerat genom tre styrtstift. Vingarna fästas för övrigt av en knappformig mutter på den övre och en därtill passande skruv på den undre sidan av ebonitskivan. Skivan själv är i sin mitt fastklämd i en messingsfattning, som kan anpassas på den upptill något koniska axeln och med en skruv fästas till änden av denna. Rotatoraxeln är med en konisk stödyta lagrad i en messingsfattning, anbragt i centrum av en trefot av gjutjärn. Remtrissan är fästad å en under trefoten nedskjutande del av axeln. Till messingsfattningen är angjord en stor rund kopparskiva (diameter 37 cm.), som uppbär borstarna och plattparen. Borstarna äro av »julgransglitter» och fästade, så att de lätt kunna förnyas, i små kulor av messing, påskruvade på tunna, något böjda messingsstavar. Stavarna äro nedstuckna i uppsplitsade messingsrör och kunna så

förskjutas i höjddled. På grund av böjningen är även en förställning i sidled möjlig. Borstarna 1, 3 och 5 äro ledande, 2, 4 och 6 isolerat fastskruvade vid skivan. 6 står under skivan i förbindelse med en grov messingstråd, skyddad av ett vitt rör (synliga till höger å figg.), för förbindelse med elektrometern. Plattparen äro fästade på isolerade ebonitstöttor och förskjutbara i höjddled. Under skivan (till höger å figg.) är dessutom anbragt en sinörjkopp med rörledning in till lagret. De inre delarna av apparaten skyddas för störningar genom en huv av koppar (avtagen i fig. 3.) Den ledare som skall undersökas nedföres genom ett hål i huvens översida.

Då apparaten var ny och ebonitisationerna särskilt goda, var det mycket svårt att bli kvitt laddningar, som uppkommit på dessa och inverkade störande på mätningarna. Jag nödgades till sist helt överkläda den roterande skivan med metallbleck (synligt å fig. 3), så att endast en smal kant närmast vingarna lämnades fri. Ett år senare, då ebonitytorna blivit mera ledande, kunde blecket saklöst borttas eller ersättas med några jordledda koppartrådar, såsom vid multiplikator A. Ofta använde jag för att hastigt avlägsna laddningar, som uppkommit, då de inre delarna av en eller annan orsak justerats, ett radiumpreparat, som inlades några minuter på lämpligt ställe i apparaten. Utan radiumpreparatet hade det varit nödvändigt att vänta med mätningen i timmar eller dagar. Även under en del mätningar har preparatet fått ligga kvar i apparaten, vilket visar, hur oberoende man vid denna metod är av goda isolationer.

Alla senare beskrivna mätningar äro utförda med multiplikator B.

Anordning för mätning av gränspotentialer.

Under förbigående av de användningar av multiplikatormetoden, som i mitt första meddelande om denna dels beskrivits, dels omnämnts, övergår jag till en redogörelse för den försöksanordning, som använts för att komma åt potentialsprången i beröringsytan mellan en lösning och en isolator. Dessa undersökningar äro utförda med multiplikatorn B.

I figur 6 är *M* multiplikatorn. Från remtrissan gick en rem till ett större hjul, som vevades för hand. Elektrolyten, som skall undersökas, befinner sig i kärlet *G*, som är av glas eller kvarts eller också ett glaskärl på insidan försett med ett lager paraffin. Av multiplikatorns övriga delar äro endast rotatorn samt borstarne 1 och 6 angivna i figuren. Borsten 6 står i förbindelse med den ena kvadranten av elektrometern *E*. Multiplikatorns omhölje är lett till jorden. Elektrolyten är över en rörledning *KK'* innehållande normal *KCl*-lösning och en kalomelnormalelektrod förbunden med en punkt *A* av kompensationsanordningen, av vilken en annan punkt *B* är ledd till jorden. Potentialen i det inre av lösningen är därigenom bestämd och kan varieras i förhållande till potentialer hos de jordledda vingarna i multiplikatorn. För att kunna mäta potentialsprånget i själva

beröringsytan måste man å andra sidan äfven försöka att bestämma potentialen hos kärlväggen. Det är givet att utgången av ett sådant försök framför allt blir beroende av väggens egenskaper.

Elektrolytkärlet och dess inverkan har därför måst underkastas ett ingående studium. Till en början, då jag arbetade med rena glaskärl, trodde jag, att

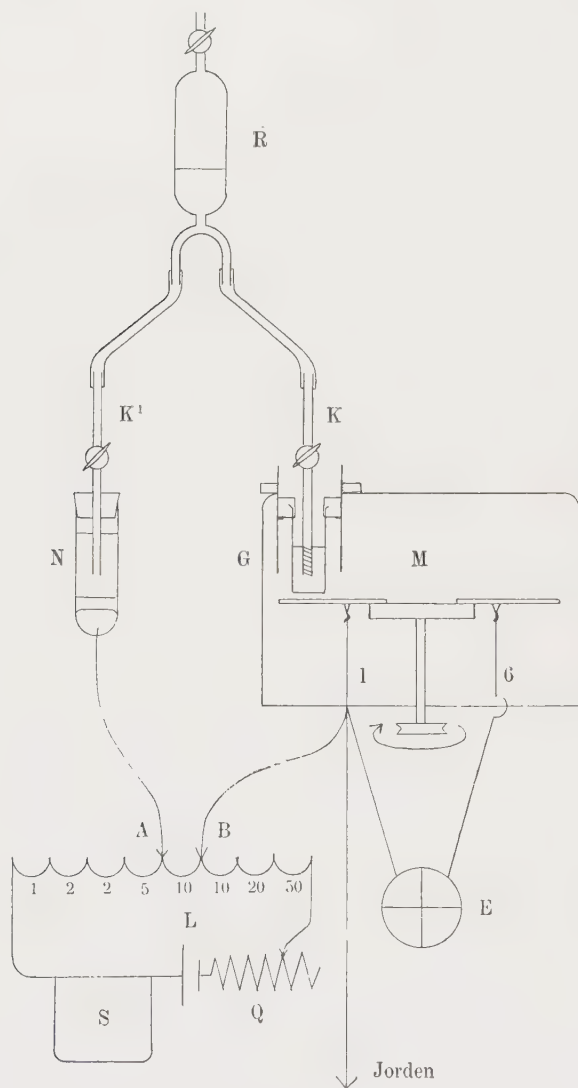


Fig. 6.

kärlets vägg endast spelade rollen av ett dielektrikum inskjutet i den av elektrolyten och kopparvingen bildade kondensatorn. Vid användandet av kärl med paraffinöverdrag, då genom paraffinet tillkom en ny särdeles god isolator, och då vid kärlets uppvärmning över en Bunsenlåga ytterväggen utsattes för genomgripande förändringar, märkte jag emellertid att saken var mera invecklad. Det är framför allt tre faktorer, som äro av vikt: för det första ledningsförmågan genom kärlväggen, för det andra beskaffenheten av kärlets yttersida, dess ledningsförmåga och konstansen av dess potentialsprång mot den omgivande luften, och slutligen arten av kärlets förbindelse med multiplikatorns övriga delar. För att komma underfund med betingelserna för goda resultat har jag varierat kärlets egenskaper i olika riktningar. Försök ha utförts på sju kärl av olika glassorter och ett av klar kvarts, och med dessa ha inalles över tjugo omparaffineringar företagits. Genom olika tjocka paraffinlager har ledningsförmågan genom väggen varierats. Kärlets yttersida har utsatts för olika behandlingar: bestrykning

med schellack, rengöring med alkohol, upphettning över Bunsenlåga, variation av den omgivande luftens fuktighet genom insättande av mer eller mindre koncentrerad svavelsyra i den tätade apparaten, behandling med kalilut och klorcalcium och slutligen försilvring.

Goda resultat kunna erhållas om *ledningen genom väggen är god i förhål-*

lande till ledningen längs kärlets yttersida till omgivningen, varvid potentialen på undersidan av botten genom ledning bestämmes av den på innersidan i gränsskiktet och skiljer sig från denna med ett konstant värde. De nedre delarna av yttersidan, vilka alltid äro mitt för lösningen, må gärna vara väl ledade, endast dess egenskaper äro konstanta; däremot få de på inga villkor vara t. ex. schellackfernissade, i vilket fall det lätt ansamlar sig laddningar, som omöjliggöra alla mätningar. För mätningarna har jag använt ett tunt kärl av simpelt väl ledande glas överdraget med möjligast tunna paraffinskikt. Yttersidan har oftast varit naturlig. Det bästa sättet att framställa en användbar naturlig yta har jag funnit vara att efter rengöring lätt bestryka ytan med en Bunsenlåga. Emellertid är även utgången av en sådan behandling mycket osäker och det behövs alltid en lång tid, hela dagar, innan ytan kommit i elektrisk jämvikt med den omgivande luften. En naturlig yta tyckes också vara rätt beronde av luftens fuktighet. Snabbare och säkrare får man emellertid ett brukbart kärl på det sätt, jag använt vid mina senare mätningar. Kärlets nedersta del försilvrats utvändigt, och den övre göres oledande genom bestrykning med schellack. Kärlet har som fig. 6. visar med paraffin fastsmälts i ett rör av messing, och metallhöljet får gå ned på sidorna om kärlet för att neutralisera inverkan av laddningar på schellacken. Röret är gängat in i en ring av messing vilande på multiplikatorhuvens översida. Kärlet kan på detta sätt lätt höjas och sänkas.

Men även i det fall, att *ledningen genom kärlväggen är liten i förhållande till förlusterna utåt* längs ytan och genom luften, är det möjligt att utföra mätningar. Jag har haft detta fall realiserat vid ett kärl av klar kvarts. Utvändigt var kärlet nedtill försilvrat upptill bestruket med schellack. Då potentialen på lösningens yta ändras, sker en fördelning av elektriciteten i silverskiktet, så att potentialändringen blir märkbar utåt. Så småningom försvinner väl den fria laddningen på silverskiktets utsida, och då ledningen genom luften spelar den största rollen, uppnår silverskiktet till slut alltid en och samma potential, som endast obetydligt skiljer sig från kopparvingens. Detta försvinnande sker dock helt långsamt, och passar man på att företaga en compensation, så snart potentialen på lösningens yta ändrat sig, kan man alltså mäta denna ändring. Lämpligt är därvid att kompensera till den av ledningen genom luften mellan silvret och kopparvingen bestämda nollpunkten.

En sådan möjlighet att mäta potentialsprånget mot en fast absolut isolator är, så vitt jag vet, ej förut påvisad.

Rörförbindelsen emellan elektrolyten i multiplikatorns kärl G och normal-elektroden N består av tvenne kranrör K och K' genom gummislangar förbundna med behållaren R och är fylld med normal KCl -lösning. Kranarna äro noga avfettade, så att de kapillära vätskeskikten kunna förmedla elektricitetsgenomgången. De äro insatta för att hindra hävertverknningar. För att förebygga blandningar av lösningarna i röret och kärlet genom strömningar är dessutom änden av röret K försett med en bomullspropp. Den genom diffusion förorenade lösningen i denna

rörande kan man låta avdroppa och ersättas med ny ur reservoiren genom att öppna kranen K . Med hjälp av det kranrör, som upptill sluter behållaren, kan man minska trycket över lösningen och så förhindra, att denna på grund av det hydrostatiska trycket pressas fram förbi glaspropparna.

Normalelektroden är en kalomel-normalelektrod med normal KCl -lösning framställd i enlighet med föreskrifterna i Ostwald-Luthers handbok¹.

Kompensationsanordningen utgöres av en strömkrets med ett eller två Leclanchéelement L , ett reglerbart motstånd Q , en proppreostat på 100 ohm och en milliamperemeter S .

De olika motstånden i reostaten lyda på $1'$, $2'$, $2''$, $5'$, $10'$, $10''$, $20'$ och $50'$ ohm. Reostaten kalibrerades och befanns

$$1' + 2' + 2'' + 5' = 10,0 \text{ ohm}$$

$$10' = 10,0 \quad »$$

$$10'' = 10,0 \quad »$$

$$20' = 20,1 \quad »$$

$$50' = 50,0 \quad »$$

$$1' + 2' + 2'' + 5' + 10' + 10'' + 20' + 50' = 100,1 \quad »$$

En punkt A av proppsreostaten är] förbunden med normalelektroden, en annan B med jorden. Motståndet mellan A och B var i allmänhet $10'$, $10' + 10''$, $50'$ eller hela motståndssumman $1' - 50'$.

Strömmätaren, en milliamperemeter från Siemens och Halske har 150 skaldelar, varje skaldel motsvarande 10^{-4} ampere. Dess korrekationer ha bestämts genom jämförelse med ett nytt, kontrollerat instrument från samma firma, varvid funnits följande korrekationer:

intill	32,5	+ 0,6
»	37,5	0,7
»	45,0	0,8
»	55,0	0,7
»	65,0	0,6
»	75,0	0,7
»	95,0	0,6
»	112,5	0,7
»	117,5	0,8

Är utslaget på milliamperemetern S och motståndet mellan punkterna A och B R , blir kompensationspotentialen

$$K = \frac{1}{10} S \cdot R \text{ millivolt}$$

Vid mätningarna eftersträvas en noggrannhet på 1 millivolt. Följande värden på ΔS och ΔR ange de ändringar i S och R , som vid gränserna av de

¹ Ostwald-Luther: Hand- und Hilfsbuch Physiko-Chemischer Messungen 3 Aufl. p. 442.

praktiskt förekommande mätområdena behövas för en ändring av kompensationspotentialen om 1 millivolt.

$$R = 10 \text{ ohm}, \Delta S = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ amp.}$$

$$R = 100 \text{ »}, \Delta S = 0,1 \text{ »}$$

$$S = 10 \cdot 10^{-4} \text{ amp.}, \Delta R = 1,0 \text{ ohm}$$

$$S = 100 \text{ »}, \Delta R = 0,1 \text{ »}$$

Elektrometern är ett Dolezalekinstrument, som användes i kvadrantkoppling och avläses med kikare och skala. Skalavståndet är 130 cm. Vid 20 volts nålspänning är känsligheten 6 cm/volt. Då multiplikatorns multiplikationstal för olika avstånd mellan kärlet och vingarna har varierat mellan 5 och 18 har en ändring av kompensationspotentialen om 1 millivolt motsvarat 0,3 till 1,1 millimeter på skalan.

Förbindelsen mellan multiplikatorn och elektrometern skyddades av ett mesingsrör.

Summeras potentialsprången längs vägen: jorden, punkten *B* av kompensationsanordningen, punkten *A*, normalelektroden, *KCl*-lösningen, försökslösningen, kärlväggen, luften, kopparvingen, borsten 1, jorden så erhålles om man betecknar, gränspotentialen (kärlvägg — försökslösning) med *P*, vätskepotentialen (*KCl*-lösning — försökslösning) med *E* och kompensationspotentialen (*B—A*) med *K*,

$$-K - E + P + \text{konstant} = 0$$

eller

$$P = K + E + \text{konstant.} \quad (1)$$

K bestämmes genom experimenten. *E* kan beräknas i enlighet med den NERNSTska osmotiska teorien.

DEL. II: Mätningar.

De undersökta lösningarna och deras framställning.

Det hade ur en rad av förförsök framgått som resultat, att gränspotentialen P för lösningar i beröring med paraffin eller glas i de flesta fall kunde uttryckas som funktion av ledningsförmågan κ under formen

$$P = \text{Konstant} + k \cdot \log \kappa, \quad (2)$$

där k är en för den lösta substansen karakteristisk konstant. Det är väl icke i första hand den elektriska ledningsförmågan, utan ionkoncentrationen, som är bestämmande för gränspotentialerna, men då dessa båda storheter i många fall ändras proportionellt, och då ledningsförmågan har den fördelen att alltid vara entydigt bestämd och därjämte finnes lätt tillgänglig i tabeller, lämpar den sig bättre att användas som oberoende variabel. Relationen (2) eller den för starka elektrolyter inom grova gränser därmed ekvivalenta

$$P = \text{Konstant} + k \log c, \quad (3)$$

där c är lösningens koncentration, har därför legat till grund dels för valet av koncentrationer hos de undersökta lösningarna, dels också för den grad av noggrannhet, med hvilken dessa lösningar behöft framställas. Vad koncentrationerna angår, visar det sig för en bestämning av den karakteristiska konstanten k lämpligast att variera dem i geometrisk progression, i hvilket fall gränspotentialen P varierar i aritmetisk. Inflytandet på gränspotentialen av ett visst procentiskt fel i koncentrationsbestämningen kan bedömas genom differentiering av (3), varvid erhålles

$$dP = k \cdot \frac{dc}{c}$$

Det högsta funna värdet för k är 58 millivolt. En ändring av P om en millivolt erfordrar därför en procentisk ändring $\frac{dc}{c}$ av koncentrationen om minst $\frac{1}{58}$ eller 1,7 %. Då gränspotentialerna själva under de betingelser, där jag iakttagit dem, visa tillfälliga variationer på en eller annan millivolt, inses alltså, att den erfordrer-

liga precisionen vid lösningarnas framställning kan uppnås med relativt enkla hjälpmedel.

Det enklaste förfaringssättet vore givetvis att framställa lösningar av de önskade koncentrationerna, och sedan successive införa och undersöka dem i multiplikatorvägskålen. Det leder emellertid lätt till oregelbundenheter i utbildandet av gränspotentialerna att ofta helt tömma vägskålen, och jag har därför i stället valt följande arbetsmetod.

Utgående från normala lösningar, framställda antingen genom direkt avvägning av ett salt med känd kristallvattenhalt, eller genom utspädning till den i tabeller uppgivna specifika vikten, kontrollerad genom en känslig areometer, har jag genom successiva utspädningar erhållit lösningar av koncentrationerna

n_1	= 1,00	normal
$n/5$	= 0,20	»
$n/5^2$	= 0,04	»
$n/5^3$	= 0,008	»
$n/5^4$	= 0,0016	»
$n/5^5$	= 0,00032	»

Utspädningarna utfördes med hjälp av utvägda pipetter om 25 och 100 ccm. I multiplikatorvägskålen infördes först med en pipett 25 ccm destillerat vatten och en lika mängd av den mest utspädda 0,00032 normala lösningen. Sedan den så erhållna 0,00016 normala lösningen vederbörligen mätts, ersattes hälften av densamma med 0,0016 normal lösning o. s. v., så att efter varandra undersöktes lösningarna 1 till 6 av ekvivalentkoncentrationerna.

1;	0,00016
2;	0,00088
3;	0,00444
4;	0,0222
5;	0,111
6;	0,555

Då obegränsad tid finnes för pipettens tömmande och urblåsning, behöver detta förfaringssätt icke medföra felaktigheter överstigande ett par procent.

Då, som vi i det följande skola se, i allmänhet olika elektrolyter ha en likartad inverkan på gränspotentialerna, har det icke varit nödvändigt att särskilt pröva de använda preparatens renhet. Ett par ha varit av märket Merck pur., de övriga ha erhållits från apotek som renast möjliga preparat.

Mätningsserier, sådana som de nämnda, lämpa sig särskilt väl för prövning av formel (2) och beräkning av den karakteristiska konstanten k . Av formlerna (2) och (1)

$$P = \text{konstant} + k \cdot \log x$$

och $P = \text{konstant} + K + E$

framgår att man för att bestämma k utom den mätta kompensationspotentialen K även behöver känna $\log x$ och E .

Ledningsförmågan x har beräknats ur ekvivalentledningsförmågan Λ , erhållen ur KOHLRAUSCHS tabeller genom linjär interpolation. De små fel, som uppstå vid den lineära interpolationen, äro ej av den betydelse att de motivera en omständligare beräkning av Λ .

Vätskepotentialen E mellan den normala KCl -lösningen och försökslösningen har beräknats enligt en allmän formel given av P. HENDERSON ¹.

$$E = \frac{RT}{F} \frac{(u_1 - v_1) C_1 - (u_2 - v_2) C_2}{(u_1 w_1 + v_1 \bar{w}_1) C_1 - (u_2 w_2 + v_2 \bar{w}_2) C_2} \ln \frac{(u_1 w_1 + v_1 \bar{w}_1) C_1}{(u_2 w_2 + v_2 \bar{w}_2) C_2} \quad (4)$$

Index 1 hänför sig till den ena lösningen, index 2 till den andra. Vidare betyda:

E potentialdifferensen mellan 2 och 1

R gaskonstanten

F laddningen hos en gramekvivalent

T absoluta temperaturen. Jag räknar för enkelhets skull med en medeltemperatur av 18° C., alltså $T = 291$

u och v kat- respektive anionens vandringshastighet

w och $\bar{w}$ kat- och anionernas ionvärden

C ekvivalentionkoncentrationen som är

$$C = c \cdot \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}, \text{ där}$$

c lösningens normalitet

Λ och Λ_∞ ekvivalentledningsförmågorna vid koncentrationerna c och 0.

HENDERSONS formel kan för vårt behov betydligt förenklas. KCl -lösningen i rörförbindelsen är vald med särskild hänsyn till en enkel beräkning av vätskepotentialerna. Då vi som lösning 2 ha normal KCl -lösning är

$$u_2 = 64,6 \quad v_2 = 65,5 \quad w_2 = \bar{w}_2 = 1 \quad c_2 = 1 \quad \Lambda_2 = 98,3 \quad \Lambda_{\infty 2} = 130$$

Vi få därför vid utelämnande av index 1 och då

$$\Lambda_\infty = u + v$$

$$c\Lambda = x \cdot 10^3, \text{ där } x \text{ är ledningsförmågan i reciprokohm}$$

$$\frac{RT}{F} \cdot \ln 10 = 57,7 \text{ millivolt } ^2$$

och om vi för enhellets skull sätta

$$\frac{uw + v\bar{w}}{u + v} = p$$

¹ Zeitschr. f. Phys. Chemie **63**, 326 och 327. (1908).

² Se t. ex. Le Blanc: Elektrochemie 5:te uppl. sid. 169.

följande uttryck: i vilket κ^1 står för $\kappa \cdot 10^3$

$$E = 57,7 \frac{u-v}{u+v} \frac{\kappa^1}{p\kappa^1 - 98,3} \log \frac{p\kappa^1}{98,3} - 57,7 \frac{0,9}{130} \cdot \frac{1}{\frac{p\kappa^1}{98,3} - 1} \log \frac{p\kappa^1}{98,3} \text{ millivolt}$$

Den andra termen blir i maximum för $\kappa = \frac{98,3}{p}$ mindre än 0,4 millivolt och kan försummas, helst som beräkningen av E just för detta värde på κ är särskilt osäker. Som ett slutligt relativt enkelt uttryck för beräkning av vätskepotentialer erhålles alltså:

$$E = 57,7 \frac{u-v}{u+v} \frac{\kappa^1}{p\kappa^1 - 98,3} \log \frac{p\kappa^1}{98,3} \text{ millivolt.} \quad (5)$$

För alla de använda lösningarna är $p=1$ utom för CuSO_4 , där $p=2$, och CaCl_2 där $p=1,44$.

I det speciella fall att försökslösningen är en KCl -lösning får man använda en annan förenkling av HENDERSONS formel (4) eller

$$E = 57,7 \frac{u-v}{u+v} \log \frac{\kappa^1}{98,3} \text{ millivolt.} \quad (6)$$

De oss intresserande egenskaperna hos de undersökta lösningarna äro sammanförda i tabellerna 1—11. I dessa ingå sålunda:

c ekvivalentkoncentrationen eller normaliteten

Λ ekvivalentledningsförmågan

$\log \kappa \cdot 10^5$, κ är ledningsförmågan i reciprokohm

$\kappa \cdot 10^3$ för beräkningen av vätskepotentialen

E vätskepotentialen beräknad enligt (5) och (6). Den anges endast då $E \geq 0,3$ millivolt

TABELL 1.



$$u = 315 \quad v = 35 \quad w = \bar{w} = 1$$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^3$	E
0,00016	91	0,163		
0,00088	45	0,598		
0,00444	21,9	0,988		
0,0222	10,9	1,346	0,2	
0,111	4,45	1,694	0,5	+ 0,5
0,555	1,93	2,030	1,2	1,1

TABELL 2.



$$u = 315 \quad v = 65,5 \quad w = \bar{w} = 1$$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^3$	E
0,00016	378	0,772		
0,00088	376	1,520	0,3	
0,00444	374	2,220	1,7	+ 1,2
0,0222	365	2,909	8,1	3,7
0,111	350	3,589	38,9	10,0
0,555	324	4,255	179,8	21,9

TABELL 3.



$u = 64,6 \quad v = 35 \quad w = \bar{w} = 1$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^3$	E
0,00016	99,8	0,203		
0,00088	98,5	0,938		
0,00444	96,1	1,630	0,4	
0,0222	91,2	2,306	2,0	+ 0,6
0,111	83,3	2,966	9,2	1,8
0,555	70,7	3,594	39,3	4,6

TABELL 4.



$u = 64,6 \quad v = 65,5 \quad w = \bar{w} = 1$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	E
0,00016	128,9	0,314	+ 1,5
0,00088	127,5	1,050	1,2
0,00444	124,8	1,744	0,9
0,0222	119,7	2,425	0,6
0,111	111,6	3,093	0,4
0,555	102,0	3,753	

TABELL 5.



$u = 64,6 \quad v = 174 \quad w = \bar{w} = 1$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^3$	E
0,00016	238	0,581		
0,00088	234	1,314	0,2	
0,00444	231	2,011	1,0	- 0,6
0,0222	224	2,697	5,0	1,8
0,111	212	3,372	23,6	5,2
0,555	196	4,037	108,9	12,0

TABELL 6.



$u = 43,5 \quad v = 35 \quad w = \bar{w} = 1$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^3$	E
0,00016	76,6	0,088		
0,00088	75,3	0,821		
0,00444	72,7	1,509		
0,0222	67,5	2,176	1,5	
0,111	60,7	2,829	6,7	+ 0,5
0,555	48,5	3,430	26,9	1,3

TABELL 7.



$u = 43,5 \quad v = 65,5 \quad w = \bar{w} = 1$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^3$	E
0,00016	107,9	0,237		
0,00088	106,7	0,973		
0,00444	104,2	1,665	0,5	
0,0222	99,3	2,343	2,2	- 0,4
0,111	91,6	3,007	10,2	1,3
0,555	80,2	3,649	44,5	3,3

TABELL 8.



$u = 43,5 \quad v = 174 \quad w = \bar{w} = 1$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^3$	E
0,00016	215	0,537		
0,00088	210	1,267	0,2	
0,00444	204	1,957	0,9	- 0,7
0,0222	202	2,652	4,5	2,2
0,111	195	3,335	21,6	6,4
0,555	172	3,980	95,5	15,4

TABELL 9.



$u = 33,4 \quad v = 65,5 \quad w = \bar{w} = 1$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^3$	E
0,00016	98,0	0,195		
0,00088	96,7	0,930		
0,00444	94,2	1,622	0,4	
0,0222	89,6	2,299	2,0	- 0,7
0,111	81,9	2,959	9,1	2,0
0,555	69,9	3,589	38,8	4,9

TABELL 10.



$u = 46 \quad v = 68 \quad w = \bar{w} = 2$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^3$	E
0,00016	108,7	0,240		
0,00088	99,8	0,944		
0,00444	83,0	1,567	0,4	
0,0222	61,6	2,136	1,4	- 0,3
0,111	43,1	2,680	4,8	0,9
0,555	32,1	3,251	17,8	1,5

TABELL 11.



$u = 51 \quad v = 65,5 \quad w = 2 \quad \bar{w} = 1$

c	Λ	$\log \kappa \cdot 10^5$	$\kappa \cdot 10^3$	E
0,00016	114,8	0,264		
0,00088	112,3	0,995		
0,00444	107,3	1,678		
0,0222	99,0	2,342	2,2	
0,111	87,6	2,988	9,7	-0,7
0,555	74,0	3,614	41,1	1,7

Gränsytan vattenlösning — paraffin.

Efter det angivna schemat har jag i det paraffinbelagda multiplikatorkärlet undersökt lösningar av elva starka elektrolyter, nämligen $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, HCl , $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, KCl , KOH , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, NaCl , NaOH , LiCl , CuSO_4 och CaCl_2 . Vid fem av dessa ha utförts dubbla mätningsserier. Av skäl, som senare bli tydliga, ha substanserna valts så, att vandringshastigheten för såväl kat- som anionerna äro i möjligaste mån varierade. Alla de undersökta elektrolyterna följa, vid icke alltför starka utspädningar, rätt väl den angivna relationen (2)

$$P = P_0 + k \cdot \log \kappa,$$

och k är för alla positiv, d. v. s. paraffinväggen blir vid tillsättandet till det rena vattnet av en elektrolyt vilken som helst alltid mera positiv.

Vid alla här relaterade mätningar har använts ett och samma glaskärl, men paraffinskiktet och yttersidan ha flera gånger undergått förändringar. Mätningsserierna fördela sig på följande sätt på fyra olika paraffineringar:

Paraffinering n:r 1: HCl , två serier KCl , KOH och CuSO_4

» n:r 2: LiCl serie I

» n:r 3: $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

» n:r 4: $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, två serier av vardera $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, NaCl och NaOH , LiCl serie II och CaCl_2 .

Dessutom har utförts flera andra paraffineringar, som visat sig mindre lämpliga för kvantitativa mätningar.

Yttersidan av glaskärlet var vid de tre sist utförda serierna $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ serie II och CaCl_2 försilvrad, vid de övriga naturlig.

Som förut angivits undersöktes av varje substans efter varandra, och utan att kärlet behövde tömmas sex olika koncentrerade lösningar med början å den mest utspädda. Den tid, som en ny lösning behöver vara i kärlet innan det slutliga elektriska jämviktstillståndet inträtt, är något varierande, dock tyckes

denna variation snarare sammanhånga med paraffineringen än med arten av den upplösta substansen. Vid paraffinering n:r 1 kunde den slutliga avläsningen göras efter i medeltal 15 à 20 minuter. Vid n:r 4 behövdes 25 à 30. För varje lösning har gjorts två avläsningar. Den första, som utförts efter 10 à 20 min., har möjliggjort att redan en stund före den slutliga avläsningen anlägga en tillnärmelsevis riktig kompensationspotential. I de följande tabellerna upptas endast den sista avläsningen.

Att vid mätningsserierna gå från mindre till större koncentrationer har visat sig vara den givet bästa ordningsföljden. Man kan nämligen, sedan man haft en stark lösning i kärlet, tydligt spåra en efterverkan, som ofta behöver avsevärd tid för att utplånas.

Konstanten P_0 är utom av elektrolytens art även beroende av paraffineringen och kärlets yttersidas tillfälliga egenskaper, varför inga som helst slutsatser kunna dras ur en jämförelse mellan dess värden för olika elektrolyter. Genom mitt mätning förfarande har jag på allt sätt försökt undvika en ändring av kärlets elektriska tillstånd under försöksseriens gång. Att objektivt kontrollera konstansen av P_0 under serien genom att vid dess slut ånyo mäta en av de mera utspädda lösningarna låter sig tyvärr svårligen göra, dels på grund av den omtalade efterverkan, och dels emedan man ej kan helt tömma kärlet utan att riskera störningar. Risken för en ändring av P_0 är naturligtvis mindre ju kortare tid serien tar.

Resultaten av mätningarna äro sammanfattade i tabellerna 12—27. I dessa anger den första kolumnen lösningarnas nummer och vidare anges:

$\log z \cdot 10^6$ hämtad ur tabellerna 1—11 och avkortad på två decimaler

S strömstyrkan i kompensationskretsen i amp. 10^{-4} . Så liten roll som amperemeterns korrekationer i regeln spela, har jag icke ansett nödigt att ägna särskilda kolumner åt de ursprungliga avläsningarna och korrektionerna, utan anger det korrigerade värdet direkt.

R motståndet i potentialfallstråden i ohm. R sättes positivt då strömmen går från kontaktpunkten B till A .

K kompensationspotentialen i millivolt. $K = SR/10$ ändrar sitt tecken med R . I ett par fall där K varit mycket litet har det bestämts direkt med kännedom om känsligheten.

E vätskepotentialen i millivolt, hämtad ur tabellerna 1—11.

P gränspotentialen ($K + E$) avkortad på hela millivolt.

k och P_0 de ur ekvationen $P = P_0 + k \log z \cdot 10^5$ enligt minsta kvadratmetoden beräknade konstanterna. Vid beräkningen ha de mest utspädda lösningarna n:r 1 måst utelämnas, vid $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ även n:r 2.

ΔP differensen mellan det genom mätningarna erhållna P -värdet och det enligt formeln återberäknade.

TABELL 12.

 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ — paraffin.

2 dec.

Temp. $18^{\circ},8$

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,16	38,3	+ 10	+ 38,3		+ 38	(+ 12)
2	0,60	46,7		46,7		47	+ 1
3	0,99	30,6	20	61,2		61	— 3
4	1,35	41,1		82,2		82	+ 2
5	1,69	46,7		93,4	+ 0,5	94	— 2
6	2,08	55,5		111,0	1,1	112	+ 1

$$k = 45,8$$

$$P_0 = + 18,3$$

TABELL 13.

 HCl — paraffin.

26 mars

Temp. $18^{\circ},0$

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,77	18,6	+ 5	+ 9,3		+ 9	(— 6)
2	1,52	44,8	10	44,8		45	0
3	2,22	72,7		72,7	+ 1,2	74	+ 1
4	2,91	46,2	20	92,4	3,7	96	— 4
5	3,59	60,1		120,2	10,0	130	+ 3
6	4,28	66,1		132,4	21,9	154	0

$$k = 40,0$$

$$P_0 = - 16,2$$

TABELL 14.

 $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ — paraffin.

5 nov.

Temp. $18^{\circ},0$

	$\log \kappa \cdot 10^6$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,20	36,1	+ 50	+ 180,5		+ 181	(+ 30)
2	0,94	36,2		181,0		181	— 2
3	1,63	42,6		213,0		213	+ 1
4	2,31	48,1		240,5	+ 0,6	241	+ 1
5	2,97	53,5		267,5	1,8	269	+ 1
6	3,59	57,6		288,0	4,6	293	— 1

$$k = 42,2$$

$$P_0 = + 142,9$$

TABELL 15.

KCl — paraffin.

Serie I.

21 mars

Temp. 20⁰,0

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,31	18,6	— 10	— 18,6	+ 1,5	— 17	(+ 12)
2	1,05		0	1	1,2	0	+ 1
3	1,74	21,6	+ 10	+ 21,6	0,9	+ 23	— 2
4	2,43	48,7		48,7	0,6	49	— 2
5	3,09	39,8	20	79,6	0,4	80	+ 4
6	3,75	49,5		99,0		99	— 2

$$k = 37,8$$

$$P_0 = - 41,0$$

TABELL 16.

KCl — paraffin.

Serie II.

23 mars

Temp. 18⁰,5

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,31	16,6	— 10	— 16,6	+ 1,5	— 15	(+ 7)
2	1,05		0	+ 4	1,2	+ 5	— 1
3	1,74	30,6	+ 10	30,6	0,9	32	0
4	2,43	56,6		56,6	0,6	57	— 1
5	3,09	42,8	20	85,6	0,4	86	+ 5
6	3,75	52,2		104,4		104	— 3

$$k = 37,4$$

$$P_0 = - 33,3$$

TABELL 17.

KOH — paraffin.

28 mars

Temp. 18⁰,0

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,58	20,6	+ 10	+ 20,6		+ 21	(+ 4)
2	1,31	37,7		37,7		38	+ 1
3	2,01	56,6		56,6	— 0,6	56	— 2
4	2,70	39,3	20	78,6	1,8	77	0
5	3,37	52,7		105,4	5,2	100	+ 3
6	4,04	63,1		126,2	12,0	114	— 2

$$k = 28,7$$

$$P_0 = - 0,2$$

TABELL 18.

 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ — paraffin.

Serie I.

17 nov.

Temp. $17^{\circ},0$

	$\log \kappa \cdot 10^6$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,09	39,4	+ 20	+ 78,8		+ 79	(+ 19)
2	0,82	18,7	50	93,5		94	(+ 7)
3	1,51	22,1		110,5		111	+ 2
4	2,18	26,0		130,0		130	— 3
5	2,83	30,8		154,0	+ 0,5	155	0
6	3,43	35,2		176,0	1,3	177	+ 1

$$k = 54,8$$

$$P^0 = + 54,2$$

TABELL 19.

 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ — paraffin.

Serie II.

1 dec.

Temp. $18^{\circ},5$

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,09	47,7	+ 10	+ 47,7		+ 48	(+ 28)
2	0,82	49,2		49,2		49	(+ 7)
3	1,51	32,1	20	64,2		64	— 1
4	2,18	43,9		87,8		88	+ 2
5	2,83	52,7		105,4	+ 0,5	106	— 1
6	3,43	62,9		125,8	1,3	127	0

$$k = 32,3$$

$$P_0 = + 15,9$$

TABELL 20.

 NaCl — paraffin.

Serie I.

19 nov.

Temp. $15^{\circ},5$

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,24	38,3	+ 20	+ 76,6		77	(— 1)
2	0,97	48,3		96,6		97	0
3	1,67	23,0	50	115,0		115	0
4	2,34	26,5		132,5	— 0,4	132	0
5	3,01	29,5		147,5	1,3	146	— 3
6	3,65	34,3		171,5	3,3	168	+ 2

$$k = 25,8$$

$$P_0 = + 71,5$$

TABELL 21.

NaCl — paraffin.

Serie II.

25 nov.

Temp. 15°,0

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,24	48,4	+ 20	+ 96,8		+ 97	(- 8)
2	0,97	24,2	50	121,0		121	- 1
3	1,67	27,6		138,0		138	0
4	2,34	30,9		154,5	- 0,4	154	+ 1
5	3,01	34,6		172,0	1,3	172	+ 3
6	3,65	36,9		184,5	3,3	181	- 3

$$k = 23,0$$

$$P_0 = + 99,6$$

TABELL 22.

NaOH — paraffin.

Serie I.

18 nov.

Temp. 16°,0

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,54	44,8	+ 20	+ 89,6		90	(+ 1)
2	1,27	52,7		105,4		105	+ 1
3	1,96	23,3	50	116,5	- 0,7	116	- 2
4	2,65	26,1		130,5	2,2	128	- 4
5	3,34	30,4		152,0	6,4	146	+ 1
6	3,98	35,4		177,0	15,4	162	+ 4

$$k = 20,0$$

$$P_0 = + 78,5$$

TABELL 23.

NaOH — paraffin.

Serie II.

26 nov.

Temp. 16°,0

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,54	52,3	+ 20	+ 104,6		+ 105	(+ 5)
2	1,27	22,6	50	113,0		113	- 1
3	1,96	25,4		127,0	- 0,7	126	- 2
4	2,65	28,8		144,0	2,2	142	+ 1
5	3,34	32,1		160,5	6,4	154	- 1
6	3,98	37,0		185,0	15,4	170	+ 4

$$k = 19,8$$

$$P_0 = + 88,8$$

TABELL 24.

LiCl — paraffin.

Serie I.

15 okt.

Temp. 20°,0

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,20	28,6	— 20	— 57,2		— 57	(— 7)
2	0,98	20,6		41,2		41	— 2
3	1,62	14,1		28,2		28	0
4	2,30	13,6	— 10	13,6	— 0,7	14	+ 4
5	2,96		0	5,0	2,0	7	+ 1
6	3,59			+ 5,0	4,9	0	— 2

$$k = 15,3$$

$$P_0 = 52,8$$

TABELL 25.

LiCl — paraffin.

Serie II.

9 nov.

Temp. 18°,0

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,20	62,3	— 50	— 311,5		— 312	(— 3)
2	0,98	60,7		303,5		304	— 1
3	1,62	59,5		297,5		298	+ 3
4	2,30	56,4		282,0	— 0,7	283	— 2
5	2,96	54,5		272,5	2,0	275	— 1
6	3,59	52,7		263,5	4,9	268	+ 1

$$k = 14,3$$

$$P_0 = -318,2$$

TABELL 26.

CuSO₄ — paraffin.

26 mars

Temp. 19°,5

	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,24	15,6	— 5	— 7,8		— 8	(+ 3)
2	0,94	20,6	+ 5	+ 10,3		+ 10	0
3	1,57	25,6	10	25,6		26	— 1
4	2,14	44,8		44,8	— 0,3	44	0
5	2,68	60,6		60,6	0,9	60	+ 1
6	3,25	37,7	20	75,4	1,5	74	— 1

$$k = 28,3$$

$$P_0 = -17,0$$

TABELL 27.

CaCl₂ — paraffin.

14 dec.

Temp. 17°,0

	log $\kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,26	33,7	+ 20	+ 67,4		+ 67	(- 7)
2	1,00	41,9		83,8		84	+ 2
3	1,68	49,4		98,8		99	- 1
4	2,34	55,3		110,6		111	- 2
5	2,99	23,9	50	119,5	- 0,7	119	0
6	3,61	25,9		129,5	1,7	128	+ 2

$$k = 16,6$$

$$P_0 = + 69,7$$

Utom dessa fullständiga mätningsserier har genom halvkvantitativa mätningar konstaterats, att k för KJ är nära 38 och för $ZnSO_4$ och $CdSO_4$ nära 28.

Gränsytan vattenlösning — glas.

Efter samma metoder som vid paraffin har jag undersökt gränspotentialerna mot glas, varvid användes en bägare av vanligt simpelt (förmodligen Thüringer) glas. Medan vid paraffin tillsättandet av en elektrolyt, vilken som helst, till det rena vattnet alltid ändrar gränspotentialen i samma riktning och gör paraffinet mera positivt, har vid glaset endast syror och baser en mera utpräglad verkan. Syrorna göra glaset mera positivt, baserna mera negativt. För neutraler är effekten helt obetydlig och går i samma riktning som för syrorna.

För att påvisa detta anför jag i tabellerna 28, 29 och 30 och den till dessa tabeller hörande fig. 7 tre mätningsserier å HCl, KOH och KCl, utförda inom loppet av 30 timmar och efter det att glaskärlet blivit rengjort med kaliumbikromat och svavelsyra.

TABELL 28.

HCl — glas

3 april

Temp. 18°,7

	log $\kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	ΔP
1	0,77	45,0	+ 50	+ 225,0		225	(- 75)
2	1,52	34,4	100,1	344,3		344	0
3	2,22	38,1		381,4	+ 1,2	383	- 1
4	2,91	42,3		423,4	3,7	427	+ 2
5	3,59	45,1		451,5	10,0	462	- 2
6	4,26	48,2		482,5	21,9	504	+ 1

$$k = 58,2$$

$$P_0 = + 255,1$$

TABELL 29.
KOH — glas.

2 april		Temp. 18,5					
	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	Diff.
1	0,58	40,4	+ 50	+ 202,0		+ 202	(55)
2	1,81	31,3		156,5		157	206
3	2,01	24,1	- 20	- 48,2	- 0,6	- 49	49
4	2,70	19,3	50	96,5	1,8	98	15
5	3,37	21,6		108,0	5,2	113	10
6	4,04	22,1		110,5	12,0	123	

TABELL 30.
KCl — glas.

3 april		Temp. 18°,0					
	$\log \kappa \cdot 10^5$	S	R	K	E	P	P — Pm
1	0,81	22,5	+ 100,1	+ 225,2	+ 1,5	+ 227	- 7
2	1,05	28,8		228,2	1,2	229	- 5
3	1,74	22,6		226,2	0,9	227	- 7
4	2,43	23,4		234,2	0,6	235	+ 1
5	3,09	24,8		248,2	0,4	249	+ 15
6	3,75	23,8		238,2		238	+ 4

Pm = 234

Gränspotentialen följer vid HCl lösningarna relationen (2)

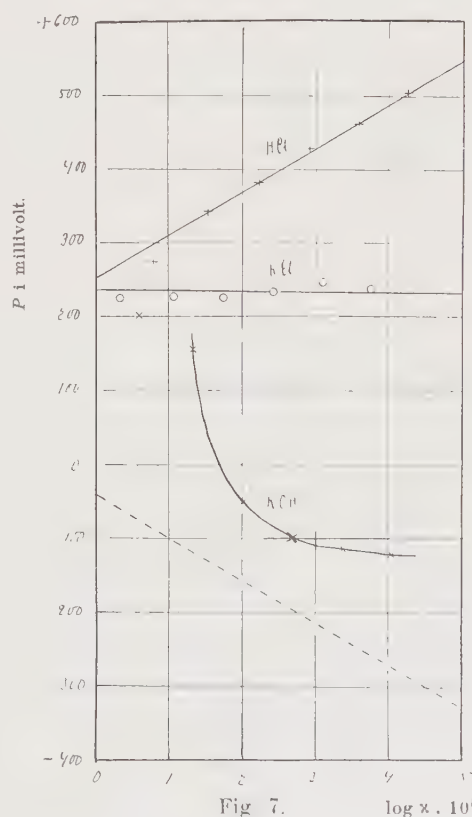
$$P = 255,1 + 58,2 \log \kappa \cdot 10^5 \text{ millivolt.}$$

Snarlika relationer mellan P och κ äro funna genom halvkvantitativa mätningar å HNO_3 och H_2SO_4 .

KOH följer, som man ser av differenserna mellan de olika P -värdena i den sista kolumnen av tab. 29 eller av figuren, icke relationen (2).

Vid KCl är inverkan liten och föga regelmässig. P_m i tab. 30 betyder medelvärdet av P för de sex lösningarna.

Verkan av neutralsalter framträdde något tydligare, då glaskärlet icke så nyligen var rengjort, dock var den för samma salt vid olika tider tämligen olika. En betydligt större och säkrare effekt av neutralsalter kan härledas ur mina tidigare mätningar å elektrodpotentialer¹. Orsaken kan, som jag

Fig 7. $\log \kappa \cdot 10^5$

¹ Ann. d. Phys. (4) 42. 1129. (1913).

angivit i ett senare meddelande¹, bero på föroreningar av glasytan. Det föreligger emellertid även två andra möjliga orsaker. Dels var det då använda kärlet av en annan glassort (troligen av resistensglas) och dels det använda, i glaskärl två gånger destillerade vattnet utan tvivel bättre och genom användandet av metallektroder mindre utsatt för förorening.

Gränspotentialerna mot glas visa en påfallande likhet med potentialerna vid en väteelektrod, vilket redan är känt genom undersökningar efter en annan metod, utförda av HABER och KLEMENSIEWICZ (se sid. 3). Jag kan på grund av mina mätningar särskilt hänvisa till den utmärkta överensstämmelsen vid lösningar av syror. Den för HCl funna konstanten $k = 58,2$ är inom gränserna av försöksfelen identisk med den av NERNSTs teori angivna 57,8 vid 18°,7. Vid KOH-lösningarna är överensstämmelsen mindre god. Hade glasets elektrodverkan varit fullständig, skulle enligt teorien skillnaden i P för en lösning av en syra och ett alkali varit:

$$P_{(\text{syra})} - P_{(\text{alkali})} = 57,7 \log \frac{C_{\text{H}'}(\text{syra})}{C_{\text{H}'}(\text{alkali})} \text{ millivolt}$$

och

$$C_{\text{H}'}(\text{alkali}) \cdot C_{\text{OH}'}(\text{alkali}) = 0,6 \cdot 10^{-14} = \text{vattnets ionprodukt vid } 18^\circ.$$

Ta vi differensen för 0,00088 normala lösningar erhålles, om vi förutsätta fullständig dissociation:

$$P_{0,00088 \text{ n. HCl}} - P_{0,00088 \text{ n. KOH}} = 57,7 \log \frac{0,00088^2}{0,6 \cdot 10^{-14}} = 468 \text{ millivolt.}$$

Denna relation ger oss en punkt av den i fig. 7 streckade räta linje, som skulle angett gränspotentialerna vid fullständig elektrodverkan.

Gränsytan vattenlösning — kvarts.

Vid mätningarna användes ett kärl av klar kvarts, utvändigt nedtill försilvrat. Kvartsens stora isolationsförmåga betingar, som på sid. 11 beskrivits, ett annat mätningförfarande än i de övriga fallen. Då emellertid gränspotentialerna vid kvartsen icke erbjuda något väsentligt nytt, skall jag icke ingå på de metodiska enskildheterna, utöver vad som redan är gjort.

Kvalitativt äro gränsytans elektriska egenskaper desamma som vid glas. Den kvantitativa överensstämmelsen med potentialsprången vid en väteelektrod är emellertid betydligt sämre, vilket framgår av den i tab. 31 sammanfattade mätningsserien. Tabellen, i vilken använts samma beteckningar som förut, torde utan vidare vara begriplig. En ny lösning har införts omedelbart efter den sista avläsningen å den föregående. Kärlet har under hela serien aldrig tömts mer än till hälften.

¹ Ann. d. Phys. (4) 45. 929. (1914).

TABELL 31.

Vattenlösningar — kvarts.

23 jan. 1915

Temp. 18°

Lösning	Minuter	S	R	K	E	P	P — P _{H₂O}
H ₂ O	0	32,6	+ 50	+ 163		+ 163	
0,0004 n. HCl	9 29	54,8 30,4	100,1	274 304	+ 1	275 305	+ 142
0,5 n. HCl	38 43	33,4 33,4		334 334	+ 21	355 355	+ 192
0,5 n. NaOH	60 69	20,6 18,6	10	21 19	— 15	6 4	— 159

Genom blindförsök har konstaterats att de metodiska felen vid en sådan serie högst uppgå till ett par centivolt. Ett synligt stöd för detta är konstansen av kompensationspotentialen under tiderna 38—43 och 60—69 minuter. Differensen i gränspotentialen mellan 0,5 normal HCl och 0,5 normal NaOH är 351 millivolt (mot 626 för 0,555 n. HCl — 0,555 n. KOH vid glas). Vid en annan mätning erhöles för samma differens värdet 362 millivolt.

Neutralsalter ändra potentialsprånget mot kvarts ytterst litet. Genom mätningar växelvis å H₂O och 0,555 normala lösningar av KCl, CuSO₄ och LiCl fann jag på differensen $P - P_{H_2O}$ följande värden för: KCl + 5, CuSO₄ + 3 och LiCl — 4 millivolt.

DEL. III: Teori.

Gränspotentialerna fast kropp — lösning i allmänhet.

Vi vända oss först till gränstytorna mellan fasta kroppar och vätskor. Vår kunskap om dessa gränstytors elektriska förhållanden erhålles dels genom direkta mätningar av potentialsprången, och dels genom metoder, som i avseende på gränspotentialerna kunna betecknas som indirekta. Bland dessa senare ha vi framför allt att märka dem, som röra studiet av de elektrokinetiska fenomenen: elektroendosmosen, eller materiella strömningar som följd av elektriska strömmar i kapillär-rör, och dess omvändning, strömningsströmmarna, samt kataforesen eller suspenderade partiklars rörelse i det elektriska fältet och dess omvändning skakningsströmmar, strömmar genom fallande partiklar etc.

Alla de elektrokinetiska fenomenen låta förklara sig genom antagandet av ett potentialsprång i vätskan i närheten av beröringsytan med den fasta kroppen, och som resultat av omfattande undersökningar har framgått, att man vid alla de olika fenomenen erhåller överensstämmande värden på dessa potentialsprång. Anmärkningsvärt är att man vid dessa indirekta metoder får kännedom om det mätta potentialsprångets absoluta storlek och kommer undan den obestämda konstant, som alltid uppträder vid de direkta. Det är emellertid icke tillåtet att sätta likhets-tecken mellan den elektokinetiskt effektiva potentialdifferensen och den totala. Teorien för de elektrokinetiska fenomenen visar, att det endast är potentialdifferensen mellan den vid den fasta kroppen anhängande vätskan och vätskans inre, som här kommer till synes. Vad som försiggår längst inne vid beröringsytan, undandrar sig all uppmärksamhet.

Skillnaden mellan de enligt olika metoder observerade potentialsprången ha blivit särskilt omdebatterade för beröringsytan metall-lösning. Det är denna skillnad, som här betingar oöverensstämmelsen mellan den HELMHOLTZska och den BILLITZerska nollpotentialen. BILLITZER stödde sig på elektrokinetiska försök av olika slag med metaller. Genom variation av lösningarna kunde han åstadkomma en ändring av tecknet för det elektrokinetiskt effektiva potentialsprånget. Då han identifierade det observerade potentialsprånget med det av HELMHOLTZ och NERNST angivna, er-

höll han emellertid en nollpunkt, som med 0,7 volt skiljer sig från den HELMHOLTZska, sådan denna, tämligen samstämmigt, härletts ur mätningar å droppelektroder, kapillarelektrometrar, randvinklar och fotoelektriska effekter. Differensen mellan BILLITZERS och HELMHOLTZS nollpotentialer tyder starkt på det otillåtna i den av BILLITZER gjorda identifieringen. Vad som i detta avseende gäller beröringsytan metall-lösning, torde utan vidare kunna överföras till beröringsytor med andra fasta kroppar¹.

Ta vi särskilt sikte på beröringsytor av vätskor och fasta dåliga ledare, så föreligga här endast sparsamt med direkta mätningar av potentialsprånget. F. HABER och Z. KLEMENSIEWICZ² utförde 1909 mätningar å glas, vilka redan omnämnts i den metodiska delen av avhandlingen. De undersökte särskilt gränspotentialerna mot lösningar av syror och baser och funno att glaset var att betrakta som en väteelektrod. Den funna differensen mellan gränspotentialerna vid en starkt sur som och en starkt basisk lösning går dock ej fullt upp till det teoretiska värdet för en väteelektrod. Efter allt att döma stå dessa resultat i bästa överensstämmelse med mina egna mätningar å glas. Det sätt, på vilket jag varierat koncentrationerna, gör emellertid fenomenen betydligt överskådligare, och särskilt blir jag i tillfälle att påvisa att överensstämmelsen vid syror är utomordentligt god, och att det är vid baserna, som avvikelser från teorien förekomma.

De elektrokinetiska fenomenen äro vid beröringsytor av ifrågavarande slag rätt utförligt undersökta. Jag förbigår alldeles de äldre undersökningar, som huvudsakligen sysselsätter sig med de olika elektrokinetiska fenomenen inbördes fysikaliska samband, och relaterar endast sådana, som behandla potentialsprånget och särskilt dess beroende av upplösta elektrolyter. De viktigaste undersökningarna på detta område äro av J. PERRIN³ och av G. V. ELISSAFOFF⁴ med en teoretisk del av FREUNDLICH och ELISSAFOFF.

PERRIN fann att i beröring med rent vatten ladda sig de flesta fasta ämnen negativt så t. ex. glas, kvarts, schellak, karborundum etc. En annan grupp, särskilt en del oxider ladda sig positivt. Till den första gruppen höra de svagt sura till den senare de svagt basiska substanserna. Då i mycket om den ena gruppen gäller motsatsen till det, som kan sägas om den andra, gå vi endast närmare in på det mest undersökta fallet, gränsytor, vid vilka den fasta kroppen laddar sig negativt mot rent vatten. I ett strömgenomflutet kapillärrör av ett sådant ämne (t. ex. glas) innehållande rent vatten är alltså vattnet självt positivt och överföres med strömmen till den negativa polen. Upplöses en syra eller ett salt i vattnet, minskas den överförda mängden och blir vid en tillräcklig koncentration noll. Med syror kan man i vissa fall, dock ej vid glas, överskrida denna nollpunkt och få väggen positivt laddad i förhållande till lösningen. Tillsättes ett alkali ökas i allmänhet den

¹ För denna framställning jämför H. Freundlich: Kapillarchemie (1909) sid. 243—249.

² Zeitschr. f. Phys. Chemie **67**. 385. (1909).

³ Compt. Rend. **137**. 513. (1909). Journ. chim. phys. **2**. 601. (1904).

⁴ Zeitschr. f. Phys. Chemie **179**. 382 (1915).

till negativa polen överförda vätskemängden. Inverkan av andra ämnen än syror och baser har PERRIN endast undersökt i svagt sura eller alkaliska lösningar. Han finner att deras urladdande verkan på potentialsprånget stiger med ionvärdet. Syror-
nas och basernas enastående inflytande förklarar han genom H^- och OH^- ionernas större rörlighet.

ELISSAFOFF utförde sina mätningar på den elektriska endosmosen med kapillär-rör av glas och kvarts. Den på tidsenheten till den negativa polen överförda vätskemängden, som enligt teorien är proportionell mot det elektrokinetiskt effektiva potentialsprånget, var för rent vatten i en viss enhet 50. En i vattnet upplöst elektrolyt åstadkommer en minskning Δv av den överförda mängden och ELISSAFOFF fann att

$$\Delta v = k \cdot \ln c + v$$

där c är lösningens koncentration k och v konstanter. Det är särskilt konstanten k , som karakteriserar den upplösta substansens inverkan. Ur mätningarna framgår, att k växer med den positiva ionens värde. H^- -ionen ger ett större värde på k än andra anorganiska envärda ioner, särskilt stort är det vid de organiska syrorna. Kationerna av de tunga metallerna och organiska baserna verka starkare, än vad som motsvarar deras ionvärde, ja till och med starkare än H^- -ionen. NaOH och KOH åstadkomma vid de använda små koncentrationerna vid glas ingen tydlig minskning av den överförda mängden, vid kvarts en betydlig ökning.

I den teoretiska delen framhålla FREUNDLICH och ELISSAFOFF med stöd av de anförda mätningresultaten dels det omöjliga i att lägga ionernas rörlighet till grund för deras olika inverkan. Dels anse de också resultaten oförenliga med det av HABER påvisade (och av mig bekräftade) uppträdandet av glaset som en väteelektrod. Därvid tyckes emellertid FREUNDLICH i detta sitt senare arbete negligera den av honom tidigare i hans »Kapillarchemie» så starkt framhållna skillnaden mellan de verkliga gränspotentialerna och de elektrokinetiskt mätbara. En elektrodverkan kan mycket väl existera utan att giva sig särskilt mycket tillkänna vid de endosmotiska undersökningarna. Och vidare är det särskilt att lägga märke till att ELISSAFOFFS mätningar äro utförda med ytterst svaga lösningar. Koncentrationen överstiger endast i undantagsfall 0,001 normal. Vid de koncentrationer, som av HABER och av mig använts har den kinetiskt effektiva potentialdifferensen redan längesen försvunnit. Det torde ligga nära tillhands att förklara detta försvinnande så, att vid rent vatten eller mycket utspädda lösningar sträcker sig potentialsprånget så långt ut i vätskan, att en del därav får inverkan på de elektrokinetiska fenomenen. Vid tillsats av elektrolyter blir potentialsprånget dels mindre och kommer dels att ligga närmare intill väggen i det orörliga vätskeskiktet varigenom det undandrar sig observation genom endosmotiska och liknande mätningar. Faktiskt inta nu även i de ELISSAFOFFSKA mätningarna syror och baser en särställning. Och då man vid större koncentrationer kan så direkt påvisa glasets uppträdande som väteelektrod, måste alltså en elektrodverkan bli den enklaste förklaringen på denna särställning.

Om man alltså enligt min mening även vid de elektrokinetiska fenomenen i syrornas och basernas egenartade uppträdande har att spåra en elektrodverkan, så räcker denna naturligtvis icke till att förklara alla de övriga här iaktagna fenomenen. Många forskare ha tänkt sig en förklaring i gränsskiktets olika adsorbtion av de skilda ionslagen. Jag hänvisar härför till FREUNDLICHs Kapillarchemie. FREUNDLICH och ELISSAFOFF framföra på grundval av den senares mätningresultat en ny hypotes. De återföra gränspotentialernas ändringar på elektrolyternas adsorbtion under den förutsättningen, att väggens elektriska egenskaper har sina egna orsaker. Den negativa väggen skulle till gränsskiktet lämna mångvärdiga anioner, som sedan komma i dissociationsjämvikt med den ur lösningen adsorberade elektrolytens kationer. Olika adsorbtion av de olika substanserna skulle betinga förskjutningar av dissociationsjämvikten och gränsskiktets laddning. Det genom hypotesen givna sambandet mellan potentialsprång och adsorbtion låter väl förena sig med den allmänna kännedom man har om adsorbtionen. Några adsorbtionsmätningar å glas eller kvarts till belägg för teorien äro dock ej ännu utförda.

FREUNDLICH har även visat att det mellan de elektrokinetiska fenomenen och fällningen av suspensionskolloider råder en parallellism, som får anses som experimentellt tämligen väl grundad.

Till frågan om lagarna för de olika ionernas inverkan på gränspotentialerna har jag genom mina mätningar kommit i en annan och i dubbel måtto gynnsammare ställning än PERRIN och FREUNDLICH-ELISSAFOFF. Mina mätningar beröra dels hela potentialsprånget i gränssytan och icke endast den elektrokinetiskt verksamma delen. Den fullkomligt oavgjorda frågan angående sambandet emellan dessa potentialdifferenser betingar en stor osäkerhet i underlaget för de tidigare framställda hypoteserna. Dels har jag i paraffin funnit en substans, som, i övrigt fullkomligt uppträdande som ett negativt ämne, saknar varje spår av elektrodverkan i den meningen, att någon speciell ionart skulle i sina verkningar inta en särskilt i ögonen fallande ställning. Tvärtom låta mätningresultaten för de olika elektrolyterna på grund av ionernas allmänna egenskaper enkelt och otvunget inordna sig i ett allmänt schema.

Gränspotentialerna vid paraffin.

I det föreliggande siffermaterialet är det lätt att finna en hel del enkla lagbundenheter, så t. ex. att för ämnen med gemensam kation värdet av k minskar med stigande vandringshastighet hos anionen. De undersökta substanserna ha också blivit valda med särskild hänsyn till ett uppklarande av vandringshastigheternas inflytande. Vidare synes k i några fall bestå av oberoende tillskott från kat- och anionena, vilket framgår av följande differenser mellan k -värden:

$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 : 45,8$	$\text{HCl} : 40,0$	$\text{KOH} : 28,7$
$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 : 42,2$	$\text{KCl} : 37,6$	$\text{NaOH} : 19,9$
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 : 33,9$		
$\text{HCl} : 40,0$	$\text{KCl} : 37,6$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 : 33,6$
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 : 45,8$	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 : 42,2$	$\text{NaOH} : 19,9$
	$\text{KOH} : 28,7$	

Där mer än en bestämning av k är gjord, har jag tagit ett medelvärde. NaCl är ett undantag från detta schema. För att passa dit borde dess k -värde vara 4 eller 5 enheter större. Dessa regelmässigheter kunna emellertid uppfattas som utslag av en allmännare, men mindre lättillgänglig relation, vilken kanske enklast klargöres på grundval av en kort teoretisk behandling av de elektriska fenomenen i gränsytan.

En möjligast allmän utgångspunkt erhålles i den termodynamiska relationen för ett potentialsprång mellan tvenne delar, A och B , av ett system, där den elektriska jämvikten bestämmes genom rörelsen av positiva och negativa ioner. Koncentrationerna för de positiva ionerna i punkterna A och B antas vara p och p' och för de negativa n och n' . Kationerna ha w , anionerna $\bar{w}$ laddningar. Mellan A och B går en ström, som förmedlas av x anioner i den ena riktningen mot $1-x$ kationer i den andra. x är alltså anionernas överföringstal. Potentialdifferensen P_{B-A} är då:¹

$$P = \frac{RT}{Fw} (1-x) \ln \frac{p}{p'} - \frac{RT}{F\bar{w}} x \ln \frac{n}{n'}$$

där R är gaskonstanten, T absoluta temperaturen och F laddningen hos en gram-ekvivalent. Tänka vi oss nu A i lösningen, B i ett *antaget*, *oföränderligt* skikt på gränsytan till paraffinet blir

$$p = n = \text{konstant} \cdot \kappa$$

och

$$p' = \text{konstant}$$

$$n' = \text{konstant}$$

och alltså

$$P = \frac{RT}{F} \left(\frac{1-x}{w} - \frac{x}{\bar{w}} \right) \ln \kappa + \text{konstant}$$

eller

$$P = 57,7 \left(\frac{1-x}{w} - \frac{x}{\bar{w}} \right) \log \kappa + \text{konstant} \quad (7)$$

Jämföres (7) med den empiriska relationen (2)

$$P = k \log \kappa + \text{konstant}$$

erhålles

$$k = 57,7 \left(\frac{1-x}{w} - \frac{x}{\bar{w}} \right) \quad (8)$$

¹ Se NERNST, Zeitschr. f. Phys. Chemie 4. 129. (1889).

och ur denna relation kunna anionernas överföringstal x beräknas. Det visar sig vara av ett stort intresse att jämföra dessa överföringstal med de vanliga överföringstalen $\frac{v}{u+v}$ för anionerna vid strömgenomgång av utspädda lösningar.

I tabellen 32 har jag gjort en sammanställning av mättningsresultaten.

k är konstanten i relationen (2). Vid dubbla mätningar av k anges medelvärdet.

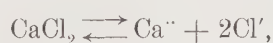
x är anionens överföringstal enligt (8).

$\frac{v}{u+v}$ är anionens vanliga överföringstal.

TABELL 32.

Substans	k	x	$\frac{v}{u+v}$	$x : \frac{v}{u+v}$	Katio- nens atomvikt
HC ₂ H ₃ O ₂ HCl	45,8 40,0	0,103 0,153	0,100 0,172	1,03 0,89	1,0
LiCl	14,8	0,372	0,662	0,56	6,9
NaC ₂ H ₃ O ₂ NaCl NaOH	33,6 24,4 19,9	0,209 0,289 0,328	0,446 0,601 0,800	0,47 0,48 0,41	23,0
KC ₂ H ₃ O ₂ KCl KOH	42,2 37,6 28,7	0,134 0,174 0,251	0,351 0,504 0,728	0,38 0,35 0,35	39,1
CaCl ₂	16,6	0,142	0,562	0,25	40,1
CuSO ₄	28,3	0,017	0,597	0,03	63,6

Vid CaCl₂ har jag räknat med en dissociation enligt



vilket icke torde vara fullt korrekt.

En ändring av k om en enhet åstadkommer en ändring av $x : \frac{v}{u+v}$ om: 0,08 för HC₂H₃O₂, 0,05 för HCl och 0,02 å 0,01 för de övriga substanserna.

Av tabellen framgår:

1:o att förhållandet mellan överföringstalen $x : \frac{v}{u+v}$ är anmärkningsvärdt konstant för ämnen med samma kation,

2:o att detta förhållande ligger mellan 1 och 0,

3:o att förhållandets värde avtar med stigande atomvikt hos kationen.

Resultaten av de halvkvantitativa mätningarna å KJ, ZnSO₄ och CdSO₄ passa gott in i detta schema.

Om gränspotentialernas natur och orsaker.

Innan jag med några slutsatser och allmänna reflektioner går att avsluta min undersökning, måste jag anföra några nyligen utförda, intressanta och omfattande undersökningar av R. BEUTNER¹, rörande gränspotentialerna mellan vattenlösningar och med vatten icke blandbara organiska substanser, som stå mina egna mycket nära, så att våra mätningar i viss mån kunna sägas komplettera varandra. I ett avseende är BEUTNER betydligt mera utförlig, i det hans undersökningar omfatta ett stort antal organiska substanser och blandningar. På grund av mätmetodens art äro alla dessa väl ledande. I sina första arbeten har BEUTNER varierat koncentrationerna av lösningarna, och detta ungefär inom samma område som jag. Han finner därvid att sura organiska substanser bli mera positiva vid tillsatts av en elektrolyt, basiska mera negativa. Paraffinet vid mina mätningar skulle enligt denna regel uppträda som en sur substans. I sitt sista arbete undersöker BEUTNER $\frac{1}{10}$ normala lösningar av olika elektrolyter och finner deras verkkan vid de skilda organiska substanserna någorlunda likartad. Teoretiskt återför BEUTNER gränspotentialerna på en fördelning av ionerna mellan vattnet och den organiska substansen, och anser att de helt kunna förklaras på grundval av massverkningslagen, fördelningslagen och den elektriska fasgränsregeln. Detta stödes också genom experimentella bestämningar av fördelningskoefficienter. Särskilt förkastar BEUTNER varje tanke på adsorbtionspotentialer.

BEUTNER har icke alls numeriskt behandlat sina mättningsresultat, och ej heller föreligger vid någon substans tillräckligt material för att med säkerhet pröva giltigheten av relationer, liknande dem jag funnit vid paraffin. Så vitt jag kunnat se, finnas åtskilliga olikheter, och i varje fall giva de slutsatser BEUTNER drar ur sina mätningar ingen förklaring åt de lagbundenheter jag funnit. Det är också mycket möjligt att en god ledningsförmåga hos den organiska substansen stör utbildandet av potentialer, sådana som iakttagits vid paraffin, eller ersätta dem med andra.

Ur mina mätningar framgår att ionernas vandringshastighet spelar en betydlig roll. Detta tyckes visa att det studerade potentialsprånget är förlagt till lösningen, och för syrorna, där överföringstalet funnits vara det ordinära, t. o. m. i ett tämligen oförändrat gränsskikt av densamma.

Angående förhållandet mellan de direkt mätta gränspotentialerna och de elektrokinetiskt verksamma är tillsvidare säkrast att ingenting säga, intill dess att fullt jämförbara mätningar, alltså å samma material, föreligga. Dock kan påpekas att kationernas atomvikt gör sig gällande såväl i ELISSAFOFFS mätningar å glas och kvarts som i mina å paraffin om också på olika sätt. Vid elektroendosmosen synes

¹ Se noten sid. 8.

denna inverkan direkt i värdet av konstanten k , vid mina potentialbestämningar framkommer den tydligt först i förhållandet $x: \frac{v}{u+v}$ (tab. 32).

Söker man sätta mina resultat i relation till teorien om adsorbtionspotentialer eller till den FREUNDLICH-ELISSAFOFFska, så kan man väl icke i mina resultat finna något, som är direkt svårförenligt med dessa teorier (så som med de BEUTNERSKA fördelningspotentialerna), men man kan icke heller ur någon av dessa teorier förutsäga fenomen sådana som de iakttagna. Detta framgår också av teoriernas natur. Deras mål är att återföra gränspotentialerna på kemiskt mätbara effekter såsom adsorbtion och delningskoefficienter, och mätningen av dessa äro ännu ej utförda på det föreliggande materialet. Betraktar man emellertid som slutmål för studiet av gränsskikten ett uppklarande av de intermolekylära krafter, som ligga till grund för deras egenskaper, så kan det sättas i fråga, om icke gränspotentialerna äro av minst lika primärt intresse, som de kemiskt synliga verkningarna, och lika lätt eller lättare föra oss till kunskap om de intermolekylära krafterna. Vid de kemiskt minst invecklade fallen, har man därvid att vänta det största fysikaliska utbytet. Gränssytan mellan lösningar och paraffin torde genom paraffinets egenskaper representera ett typiskt fall av detta slag. Också inbjuda mina resultat närmast till ett teoretiserande på en mera fysikalisk grundval.

Det kan påpekas att man förut t. ex. i COEHNS¹ regel, att vid beröring mellan tvenne dåliga ledare den blir positivt laddad, som har den största dielektricitetskonstanten, har exempel på en empirisk lagbundenhet av rent fysikalisk natur.

Det ännu föreliggande empiriska materialet tillåter dock knappast en teoretisk behandling av gränskrafterna utan alltför många lösa antaganden. Vad som framför allt saknas och behöves är fullt jämförbara mätningar, i ett teoretiskt enkelt fall, av de olika fenomenen vid en och samma gränssyta. Jag måste därför nöja mig med det gjorda halvt teoretiska, halvt empiriska påvisandet av några enkla lagbundenheter i mina resultat. Jag får emellertid i detta sammanhang omnämna att en undersökning av ytspänningen i gränssytan vattenlösning-paraffinolja och dess beroende av lösningens art och koncentration för närvarande vid Fysiska Institutionen i Lund är under utförande.

¹ Wied. Ann. **64**. 217. (1898) och **66**. 1191. (1898). Zeitschr. f. Phys. Chemie **25**. 651. (1898).

Sammanfattning.

1. För mätning av potentialen på en fri yta har utarbetats en ny metod, och i samband härmed har konstruerats tvenne instrument, potentialmultiplikatorerna *A* och *B*.
2. Den nya metoden har särskilt visat sig användbar och vidare utformats för mätning av gränspotentialerna mellan lösningar och dåliga ledare.
3. En möjlighet har även blivit given att mäta potentialsprånget mot ett godtyckligt väl isolerande ämne.
4. Undersökningar ha utförts å potentialsprången vid gränsyterna av lösningar mot glas, kvarts och paraffin. Vid glas har det av HABER förut påvisade uppträdandet av glaset som en väteelektrod ytterligare bestyrkts och numeriskt belysts. Även klar kvarts visar en sådan elektrodverkan, ehuru mindre utpräglad och kvantitativt påtaglig.
5. Vid paraffin gäller vid lösningar av 11 närmre undersökta substanser för gränspotentialen *P* relationen

$$P = \text{konstant} + k \log z,$$

där *k* är en för substansen karakteristisk konstant.

6. Konstanten *k* har i den teoretiska delen visats stå i nära relation till ionernas vandringshastigheter och kationernas atomvikt.
7. Av en jämförelse med andra närbesläktade mätningar synes framgå att gränsytan lösning-paraffin representerar ett särskilt enkelt fall. Också har den genom mina mätningar blivit mera utförligt behandlad än någon annan dylik gränsyta i avseende på sina elektriska egenskaper.

Kurze Übersicht.

Es wird in dieser Arbeit eine elektrostatische Methode zur Messung des Potentials einer freien Oberfläche, deren allgemeinen Hauptzüge schon früher ¹ angegeben sind, ausführlich besprochen und die konstruierten Apparate mit Hilfe der Photographien (Figg. 1—4) beschrieben. Besonders ist die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Grenzpotentiale von Lösungen gegen schlechten Leitern oder Isolatoren den Gegenstand der experimentellen Prüfung gewesen. Die Lösungen werden in einem geeigneten Gefäss enthalten, und das Potential an der Aussenseite des Gefässes beobachtet. Eine Änderung des Grenzpotentials an der Gefässwand lässt sich erstens dann bestimmen wenn die Leitung durch die Wand, wenn auch an sich sehr klein, jedoch gross genug ist um das Potential der Aussenseite allmählich zu bestimmen. Dies war den Fall bei einem Gefäss aus gewöhnlichem (Thüringer) Glas und auch wenn ich, um die Grenzpotentiale an Paraffin zu messen, das Gefäss inwendig mit einer Schicht aus dieser Substanz überzogen hatte. Um den Potentialsprung gegen die Luft konstant zu halten ist es am besten die Aussenseite des Gefässes zu versilbern. Die Hauptzüge des Verfahrens beim Messen an Glas und Paraffin sowie einige der Resultate sind schon früher veröffentlicht worden ².

Eine Messung wird zweitens auch dann möglich, wenn die Leitung durch die Wand klein ist sogar im Vergleich zu der der umgebenden Luft. Dieser Fall war bei einem Gefäss aus durchsichtigem Quartz realisiert. Ist das Gefäss aussen versilbert, bewirkt nämlich eine jede Änderung des Potentials der inneren Grenzfläche eine entsprechende Verschiebung der Verteilung der Elektrizität an der äusseren Silberschicht, die beobachtet und kompensiert werden kann. Das Kompensationspotential giebt dann Aufschluss über die Grösse der Änderung des Kompensationspotentials.

Die Resultate meiner Messungen der Grenzpotentiale verschieden konzentrierter Lösungen gegen Glas zeigen, dass hier vor allem die Konzentration an Wasserstoffionen massgebend ist. Sie stehen in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von HABER und KLEMENSIEWICZ ³ welche noch erweitert und beleuchtet werden. HABER hat eine Theorie der Erscheinungen gegeben, nach welcher das Glas durch

¹ Ann. d. Phys. **42**. 1129. (1913).

² Ann. d. Phys. **45**. 929. (1914).

³ Zeitschr. f. Phys. Chemie **67**. 385. (1909).

gelöstem Wasser die Eigenschaften einer Wasserstoffelektrode bekommt. Ich finde die Übereinstimmung mit der Theorie ausserordentlich gut bei den Säuren, nicht ebenso gut bei den Alkalien,

Quarz zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Glas. Die kvantitative Übereinstimmung mit der Theorie ist aber viel schlechter.

Das grösste Interesse bieten die Messungen der Grenzpotentiale der Lösungen gegen Paraffin. Sie umfassen jetzt 11 Elektrolyten, die so gewählt sind, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen möglichst variieren. Überall ist die folgende Relation zwischen Grenzpotential P und Leitfähigkeit κ gefunden:

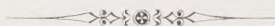
$$P = \text{konstant} + k \log \kappa$$

Aus den charakteristischen Konstanten k , die in der Tabelle 32 zusammengestellt sind, habe ich auf Grund thermodynamischer Überlegungen, unter der Annahme einer unveränderlichen Grenzschicht, die Überföhrungszahlen der Anionen berechnet. Sie sind in derselben Tabelle unter x eingeföhrt. Ein Vergleich dieser Zahlen mit den gewöhnlichen Überföhrungszahlen $\frac{v}{u+v}$ zeigt, dass der Quotient $x : \frac{v}{u+v}$ die folgenden Eigenschaften hat.

- 1:o. Der Quotient ist für Substanzen mit demselben Kation überrachend konstant.
- 2:o. Sein Wert liegt zwischen 1 und 0.
- 3:o. Er nimmt ab mit steigendem Atomgewicht des Kations.

Dass es mir also gelungen ist aus Betrachtungen der Überföhrungszahlen solche Gesetzmässigkeiten abzuleiten zeigt, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten für die Grenzpotentiale eine grosse Rolle spielen, und dass der veränderliche Teil des Grenzpotentials überwiegend in der Lösung seinen Sitz hat. Die Gesetzmässigkeiten lassen sich aus keiner der bisherigen Theorien voraussagen. Meine Messungen stehen unter den Untersuchungen über Grenzpotentiale von Lösungen ziemlich alleine. Schon die sowol in chemischer als elektrischer Hinsicht extremen Eigenschaften des Paraffins lassen ein einfaches hervortreten der physikalischen Gesetze erwarten. Die fast einzigen vergleichbaren direkten Messungen an Grenzpotentialen, nämlich die von BEUTNER¹, sind seiner Methode nach auf recht gut leitenden organischen Substanzen vorgenommen. Aus allen Untersuchungen verschiedener elektrokinetischer Vorgänge können, wie ich stark betont habe, nur die elektrokinetisch effektiven Teilen der Potentialsprünge ermittelt werden.

¹ Note Seite 8.



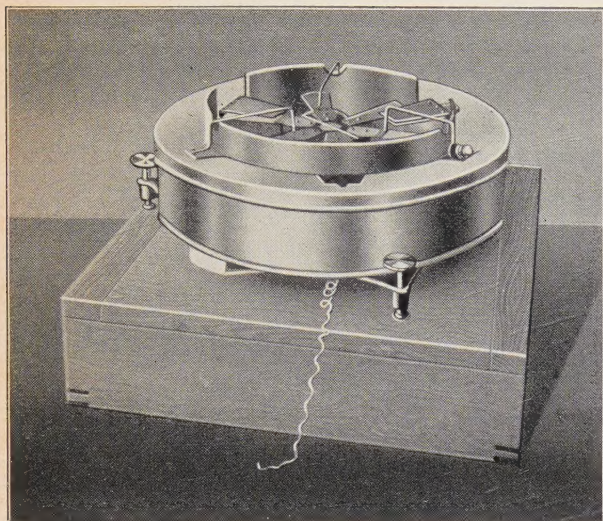


Fig. 1.

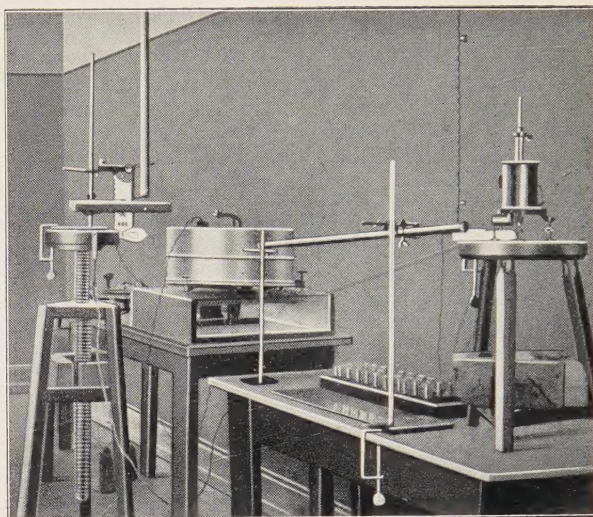


Fig. 2.

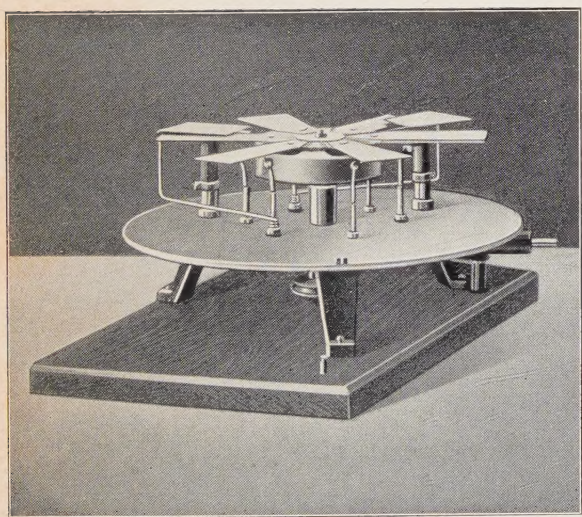


Fig. 3.

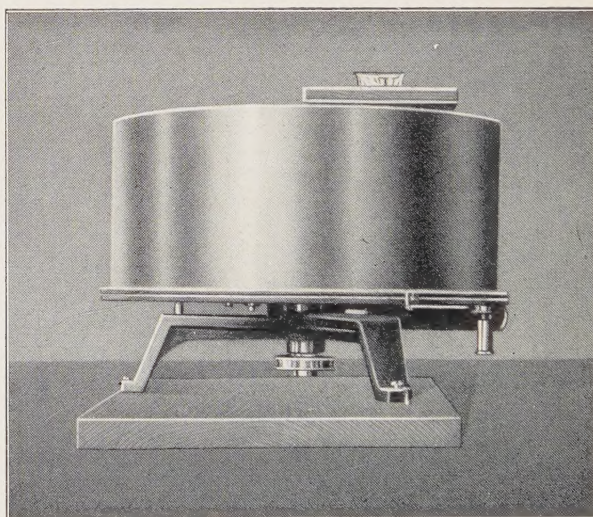


Fig. 4.

